

SÉRIE A, N° 1916

N° D'ORDRE :

2783

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIENNE LECUIR

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MAGNÉTOCHIMIQUE DES
AMIDOSULFONATES, IMIDODISULFONATES ET DES
SELS BASIQUES DE CUIVRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 FEVR 1940 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*

HACKSPILL } *Examineurs.*
RIBAUD..... }

Chaudron

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1916

N° D'ORDRE :

2783

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LUCIENNE LECUIR

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MAGNÉTOCHIMIQUE DES
AMIDOSULFONATES, IMIDODISULFONATES ET DES
SELS BASIQUES DE GUIVRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1940** devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*

HACKSPILL

RIBAUD.....

Chaudron

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

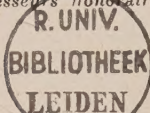
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	LESPIEAU.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	MARCHIS.	Ch. FABRY
	Léon BRILLOUIN.	VESSIOT.	Léon BERTRAND
	GUILLET.	PORTIER.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	MOLLIARD.	DUBOSCQ.
	FREUNDLER.	LAPICQUE.	BOHN.
	AUGER.	G. BERTRAND.	RABAUD.
	DANGEARD.		



PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologi comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Théologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
N.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MONSIEUR PAUL PASCAL

Professeur de chimie générale à la Sorbonne.
Membre correspondant de l'Institut.

*Hommage de respectueux dévouement
et de reconnaissance.*

A LA MÉMOIRE DE PAULE COLLET'

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE MAGNÉTOCHIMIQUE DES AMIDOSULFONATES, IMIDODISULFONATES ET DES SELS BASIQUES DE CUIVRE

Par LUCIENNE LÉCUIR

INTRODUCTION

GÉNÉRALITÉ SUR L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE A L'ÉTAT SOLIDE DES SELS DES MÉTAUX PARAMAGNÉTIQUES

L'étude des susceptibilités moléculaires des sels paramagnétiques est susceptible d'apporter une utile contribution à la détermination de leur constitution; Wiedemann (1) a établi que le paramagnétisme des sels d'un même métal est sensiblement constant en solution; Mme Cotton-Feytis (2) a étendu cette conclusion aux composés étudiés à l'état solide. Une anomalie de constitution dans le composé étudié se traduit, lorsqu'il s'agit d'un sel paramagnétique, par une diminution de son paramagnétisme, parallèle à la formation d'un complexe où le métal devient partie d'un ion plus ou moins stable. M. Pascal a observé le parallélisme entre les variations des propriétés chimiques et celles des propriétés magnétiques d'un même composé (3). La chute du paramagnétisme

serait en quelque sorte proportionnelle à la résistance à l'ionisation du composé. L'étude de Mme Cotton-Feytis a montré que cette diminution du paramagnétisme préexiste dans un sel solide. R. Lecuir (4) a appliqué cette méthode à l'étude de certains composés insolubles; cette méthode et l'étude basée sur les rayons X sont les seules qui permettent d'aborder l'étude de la constitution des sels insolubles sans modifier leur composition.

Nous avons pensé que pour pouvoir l'appliquer, il était nécessaire d'opérer sur des séries de composés de constitution présentant des analogies, et, en outre, dérivés d'un même métal paramagnétique.

Dans cette étude, nous avons appliqué ces principes à deux séries de composés :

1° Les sels des acides amidosulfonique et imidodisulfonique, normaux ou mixtes, afin d'étudier la fixation du métal à l'azote dans cette série de composés;

2° Les sels basiques, normaux ou mixtes, insolubles dans les solvants les plus variés, sur lesquels il n'existe aucune donnée physico-chimique, hors l'étude des diagrammes de rayons X.

Nous nous sommes limités, pour la raison indiquée plus haut, à la seule étude des sels de cuivre.

Il n'est pas inutile de noter que l'application de la mesure des susceptibilités moléculaires à la détermination de la constitution chimique d'un composé, présente des difficultés expérimentales très différentes dans les deux cas suivants : 1° les mesures sur les composés diamagnétiques exigent des corps d'une pureté presque absolue; une trace de fer de l'ordre du millionième est susceptible d'entraîner une erreur importante; 2° les composés paramagnétiques ont une susceptibilité spécifique, en général beaucoup plus forte que celle des diamagnétiques; les mesures sont donc moins influencées par la présence de fer, entraîné d'ailleurs souvent sous forme de sel. L'erreur, dans ces conditions, est prati-

quement négligeable. Il est cependant nécessaire de vérifier la pureté des produits initiaux ; mais sans cette circonstance heureuse, l'étude des composés insolubles, qui ne peuvent être soumis à une purification ultérieure à leur précipitation, serait difficilement réalisable.

La plus grande difficulté expérimentale, au cours de la mesure portant sur un sel paramagnétique insoluble, est la possibilité, pour l'opérateur, de manipuler un mélange de deux constituants.

Celle-ci serait insurmontable, si la formation d'un complexe ne se traduisait par une anomalie de la Loi de Wiedemann. Par suite, s'il est délicat de raisonner sur un mélange de sels normaux, il est possible d'étudier le mélange d'un sel et d'un complexe, celui-ci pouvant être un hydroxyde ou un oxyde.

Dans la mesure effectuée sur une poudre insoluble le mélange de deux constituants, hors le cas d'une précipitation en proportions constantes, se manifestera par des variations dans les mesures effectuées sur les produits résultant de plusieurs précipitations successives. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer ces mesures sur les produits résultant de plusieurs préparations du même précipitat.

S'il s'agit d'un mélange insoluble, en proportions constantes, l'analyse chimique permet de déterminer ses constituants ; le paramagnétisme observé coïncidera avec la somme des susceptibilités des constituants, selon la Loi d'additivité.

Ces conditions étant remplies, il est permis d'affirmer que la constance de la susceptibilité mesurée est caractéristique de l'existence d'une individualité chimique.

L'insolubilité, dans tous les solvants, des composés que nous avons étudiés, est une de leurs caractéristiques chimiques ; elle rend impossible toute mesure de leur masse moléculaire ; leur solubilité dans les acides ou l'ammoniaque entraîne leur décomposition. Il est donc nécessaire de faire

abstraction de la correction éventuelle que serait susceptible d'entraîner une polymérisation hypothétique. Nous avons par suite calculé leur susceptibilité moléculaire, en supposant qu'ils répondaient à la formule la plus simple déterminée par l'analyse, comme il est coutume de le faire pour les composés dont la masse moléculaire est inconnue.

La susceptibilité magnétique de l'ion cuivre bivalent dans les sels de cuivre considérés comme normaux, est généralement comprise entre $1600 \cdot 10^{-6}$ et $1550 \cdot 10^{-6}$; il est probable que la susceptibilité atomique de l'ion cuivre bivalent est égale à : $1700 \cdot 10^{-6}$; en pratique, sous forme de sels solides, le cuivre ne subit pas d'ionisation totale et les cas où sa susceptibilité est égale à $1700 \cdot 10^{-6}$ peuvent être tenus pour exceptionnels. Amiel (5).

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie générale sous la direction de M. le professeur P. Pascal. Je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je prie MM. Ribaud *et Chauchon* Hackspill qui ont bien voulu faire partie de mon jury d'accepter mes remerciements.

Je n'oublierai pas que c'est grâce au concours matériel de la Fondation Arconati-Visconti que j'ai pu poursuivre ces recherches.

Je garde un excellent souvenir de l'atmosphère sympathique qu'ont su créer mes camarades et je remercie particulièrement M. Amiel pour l'aide qu'il m'a apportée et M. Bassière pour l'obligeance avec laquelle il m'a fait des diagrammes de rayons X.

MÉTHODE DE MESURE

Les mesures de susceptibilité spécifique sont faites à température constante, au moyen de la balance de Curie-Chéneveau. Je ne reprendrai pas ici la description de cet appareil

qui se trouve déjà dans le mémoire de ces auteurs (6) et dans la thèse de Mme Cotton-Feytis (2).

Je rappellerai seulement que l'on mesure au moyen de cet appareil le rapport des susceptibilités d'un corps étalon et de la substance étudiée.

Si on appelle δ_1 la déviation du spoth donnée par l'étalon ;

δ_2 la déviation donnée par la substance étudiée ;

χ_1 la susceptibilité spécifique de l'étalon ;

χ_2 la susceptibilité spécifique de la substance étudiée ;

m_1 la masse de l'étalon sur laquelle est faite la mesure ;

m_2 la masse de la substance sur laquelle est faite la mesure :

$$\frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{\delta_1 m_2}{\delta_2 m_1} = r.$$

En faisant intervenir les corrections dues à l'air, la formule qui donne χ_2 en fonction de χ_1 est la suivante :

$$\chi_2 = r\chi_1 \left\{ 1 + \frac{a\chi_a}{\chi_1} \left[\frac{1}{rd_1} - \frac{1}{d_2} \right] \right\} \quad (2)$$

a = densité de l'air,

χ_a = susceptibilité de l'air,

d_1 = densité de l'étalon,

d_2 = densité de la substance.

J'ai choisi, comme étalon, le sulfate de cuivre hydraté, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dont la susceptibilité spécifique a été prise égale à $5,9 \cdot 10^{-6}$ (Amiel) (5) ; ce composé présente sur le pyrophosphate de manganèse l'avantage de donner des déviations du même ordre de grandeur que les substances étudiées.

Les corrections qu'entraîne l'application de la formule 2 sont de l'ordre du $2/1000$, donc beaucoup plus faibles que les erreurs d'expérience. J'ai donc jugé qu'il était logique de ne pas en tenir compte et j'ai appliqué la formule plus simple :

$$\chi_2 = \frac{\chi_1 \times \delta_2 m_1}{\delta_1 m_2}.$$

Causes d'erreurs. — L'erreur relative sur les mesures est 2 0 0. Les causes d'erreurs sont plus particulièrement les suivantes :

1° Les variations du fil de torsion en relation avec la température ;

2° Les lectures du déplacement du spot sur la règle graduée ;

3° La position du tube dans l'entrefer de l'aimant ;

4° Le tassement du produit dans le tube utilisé pour la mesure ;

5° Le niveau du produit dans ce tube ;

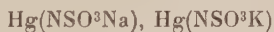
6° La possibilité d'une orientation des cristaux dans le champ.

PREMIÈRE PARTIE

SELS DES ACIDES AMIDOSULFONIQUE ET IMIDODISULFONIQUE

Historique. — Les acides aminés dérivés du soufre par substitution de l'ammoniaque à un, deux, ou trois atomes d'hydrogène ont été découverts par Döbereiner (7), Rose (8), Millon (9), Forshammer (10). L'étude de ces acides et de leurs dérivés a fait l'objet de nombreux travaux ; les dérivés métalliques des acides amidosulfonique et imidodisulfonique, dans lesquels un atome métallique est considéré comme substitué à l'hydrogène du groupement amidique ont fait l'objet des travaux suivants :

En 1878, Berglund (11), dans un important mémoire sur les sels de ces acides, signale qu'il a obtenu des sels de mercure de l'acide amidosulfonique du type :



et des séries de composés du type $\text{MN}(\text{SO}^3\text{M}')^2$, dérivés de l'acide imidodisulfonique.

Divers et Haga (12), reprenant en détail la préparation des amidosulfonates et des imidodisulfonates, ont étudié l'action sur le nitrate d'argent, en présence de potasse, de l'acide amidosulfonique. Ils signalent, sans en donner l'analyse, le composé AgNSO^3K , et suivant les proportions de nitrate d'argent et de base ajoutées à l'acide amidosulfonique, des précipités colloïdaux qu'ils n'ont pas étudiés.

En 1912, Hofmann, Biesalsky et Söderlung (13) préparent une série de sels substitués à l'azote de l'acide amidosulfo-

nique : ils indiquent les conditions précises de formation des amidosulfonates de mercure, basiques ou non, la préparation de l'amidosulfonate d'argent et de potassium AgHNSO^3K , H^2O , et signalent l'instabilité de ce composé, sans étudier les produits de sa décomposition. Ils préparent, en même temps, le sel d'or correspondant.

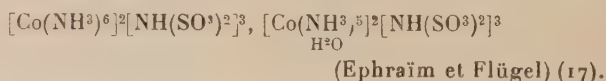
Un brevet de G. Schroeter (14) sur les sels alcalins et les sels de mercure de l'acide amidosulfonique signale un composé auquel l'auteur attribue la formule :



et des sels analogues du strontium et du lithium.

Les sels connus de l'acide imidodisulfonique, substitués à l'azote, sont nombreux ; l'existence dans la molécule de deux groupements sulfonés exalte l'acidité de l'hydrogène fixé à l'azote, et les dérivés métalliques correspondants sont relativement aisés à obtenir. Ils ont, en majeure partie, été préparés par Berglund (15), Divers et Haga (16) ; ces derniers signalent, non seulement des sels normaux substitués à l'azote, mais de nombreux sels basiques.

Cependant, sauf les complexes cobaltiques :



Ces auteurs n'ont pas signalé de sels de métaux paramagnétiques de l'acide imidodisulfonique.

Préparation de l'acide amidosulfonique et des imidodisulfonates de sodium.

J'ai préparé l'acide amidosulfonique par la méthode de Divers et Haga ; ces auteurs utilisent un procédé de laboratoire auquel l'industrie préfère le procédé Baumgartner (18), basé sur la réaction de l'oléum sur l'urée.

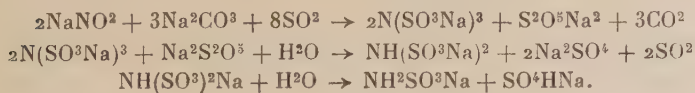
La préparation de Divers et Haga (12) permet d'obtenir, suivant les conditions d'expérience, soit l'amidosulfonate de sodium, soit l'imidodisulfonate de sodium.

J'ai employé pour ces préparations le dispositif suivant :



Fig. 1.

Dans une solution contenant une molécule de nitrite de sodium et une molécule et demie de carbonate de sodium dans 600 cm³ d'eau, passe un courant de gaz sulfureux. Pour obtenir l'amidosulfonate de sodium, on maintient un courant lent et régulier de ce gaz jusqu'à virage net, rose pelure d'oignon, du papier de tournesol introduit dans la liqueur. J'ai obtenu les meilleurs rendements pour les proportions indiquées précédemment. La solution est acidifiée au bout de 12 à 14 heures ; on laisse le liquide s'échauffer normalement. Lorsque la réaction est terminée, on observe un fort dégagement d'anhydride sulfureux, par hydrolyse des produits formés, et décomposition du bisulfite de sodium par l'acide sulfurique formé ; les équations de réaction indiquées par Divers et Haga sont les suivantes :



Il se forme, en premier lieu, le nitrilosulfonate de sodium

peu soluble ; le précipité blanc se redissout peu à peu. Ainsi que Divers et Haga l'ont indiqué, l'addition, à ce moment, d'une goutte d'acide sulfurique concentré facilite la décomposition de ce composé ; l'imidodisulfonate formé se décompose, à son tour, pour donner l'amidosulfonate de sodium, l'hydrolyse étant cette fois, plus lente que la première. Il est indispensable, pour que le résultat soit satisfaisant, de laisser la solution obtenue reposer quelques heures avant de poursuivre la préparation. On neutralise alors la liqueur par addition de carbonate de sodium, puis on évapore jusqu'à début de cristallisation. Le sulfate de sodium formé cristallise par refroidissement ; on filtre et traite les eaux-mères par l'acide sulfurique concentré. Par refroidissement de la liqueur, on obtient, après 24 heures, des cristaux d'acide amidosulfonique, qui peuvent être purifiés par dissolution dans l'eau à 70° et nouvelle cristallisation.

Pour obtenir l'imidodisulfonate de sodium, on part de la même solution de nitrite et de carbonate de sodium, traitée par un courant d'acide sulfureux, mais on accroit la vitesse du courant gazeux et par suite son débit ; la réaction dure 5 heures, jusqu'à neutralisation du papier de tournesol, pendant que la solution est refroidie par une circulation d'eau autour du ballon ; au moment où le nitrilosulfonate formé est redissout, on prend soin d'agiter la préparation ; la solution neutre au tournesol est rendue alcaline par addition d'un peu de carbonate de sodium.

On évapore ensuite et laisse cristalliser ; les eaux-mères traitées par une solution de soude concentrée laissent par refroidissement déposer l'imidodisulfonate de sodium substitué à l'azote : $\text{NaN}(\text{SO}_3)_2\text{Na}^2, 12\text{H}_2\text{O}$; à partir de ce composé, on prépare l'imidodisulfonate de sodium disodique par action de la quantité théorique d'une solution titrée d'acide sulfurique dilué. On purifie par redissolution et recristallisation.

Étude des amidosulfonates d'argent.

Ainsi que je l'ai indiqué dans le premier chapitre, Hoffmann, Biesalsky et Söderlung (13) ont préparé les sels d'argent et de mercure de l'acide amidosulfonique. Par cette méthode, j'ai refait les composés qu'ils ont isolés, dérivés du mercure et de l'argent. L'amidosulfonate d'argent et de potassium est obtenu dans des conditions très particulières :

« 20 g. d'acide amidosulfonique sont neutralisés par une solution de potasse très pure à 20 o/o et dilués avec une solution de soude à 10 o/o (120 cm³). On ajoute à 50°, 15 g. de nitrate d'argent dans 85 cm³ d'eau. On filtre immédiatement le mélange. Du filtrat refroidi précipite lentement une masse blanche cristalline, 11 g. d'aiguilles plates incolores biréfringentes ».

Ces auteurs ont indiqué l'instabilité de ce composé, lorsque varient les concentrations utilisées, sans étudier cette réaction de façon systématique. C'est pourquoi j'ai cherché à préciser, avant d'aborder l'étude des sels de cuivre, les conditions de formation d'un autre sel mixte de l'acide amidosulfonique, sel d'argent et de sodium, qui n'avait pas été isolé.

Ce travail comprend deux parties dont la première a fait l'objet d'une note (L. Chaumeton (19)).

1° L'étude de la composition des précipités obtenus par action du nitrate d'argent sur l'acide amidosulfonique en présence d'une solution de soude ayant une concentration fixe moyenne de 20 o/o, en fonction des rapports de nitrate d'argent et d'acide amidosulfonique mis en présence ;

2° L'étude de la composition des précipités obtenus en maintenant constantes les proportions relatives de nitrate d'argent d'acide amidosulfonique et en faisant varier les concentrations de la solution de soude employée.

Mode opératoire. — Dans les deux cas, l'acide amidosul-

fonique est neutralisé, exactement, par une solution de soude, et on ajoute goutte à goutte, un excès de la solution, correspondant à la quantité de soude nécessaire pour neutraliser exactement les ions NO_3^- du nitrate d'argent que l'on ajoutera ultérieurement.

Le nitrate d'argent est ajouté à l'état solide et se dissout rapidement, à froid comme à chaud, lorsque la solution de soude n'est pas trop concentrée. J'ai fait des expériences à la température ordinaire et à 50° ; la vitesse de la réaction varie avec la température, mais celle-ci ne change pas la composition des précipités. Au cours de ces expériences, j'ai remarqué qu'aux faibles concentrations en nitrate d'argent, on obtient une liqueur jaune d'or, d'où précipite rapidement un produit blanc cristallisé. La composition de ce précipité est analogue à celle de l'amidosulfonate d'argent et de potassium isolé par Hofmann, Biesalsky et Söderlung. Pour les fortes concentrations en nitrate ou, dans la seconde série d'expériences, pour les solutions de soude de faible concentration, on observe la formation d'un précipité rouge, colloïdal, d'oxyde d'argent, qui se transforme, peu à peu, sur les parois du récipient, en donnant un précipité jaune clair. Il est difficile d'obtenir ces composés purs; après filtration sous vide, ils ne peuvent être lavés, car ils se détruisent instantanément en présence d'une trace d'eau; je suis arrivée à les purifier en entraînant rapidement les traces d'eaux-mères par l'alcool absolu sur filtres de verre fritté, en séchant sur porcelaine poreuse, puis en dessiccateur sur l'acide sulfurique.

Le précipité jaune clair est très relativement moins instable que le précipité blanc; il est détruit par l'eau, mais l'hydrolyse n'est pas instantanée.

Résultats. — 1° Etude en fonction des rapports d'amidosulfonate de sodium et de nitrate d'argent mis en présence (L. Chaumeton (19)).

L'analyse des produits isolés montre que, pour les faibles

teneurs en nitrate d'argent, le produit insoluble répond à la formule $\text{AgNHSO}^3\text{Na}, \text{H}^2\text{O}$.

J'ai résumé cette étude sur la courbe tracée en portant en abscisses les rapports Ag/S de l'argent et du soufre contenus dans le précipité; en ordonnées, le rapport amidosulfonate de sodium/nitrate d'argent. Quelques résultats des analyses sont consignés dans le tableau suivant :

	Palier I			Palier II			
	Théorie	Analyses		Théorie	Analyses		
Molécules de Ag o/o.	0,409	0,392	0,4	0,519	0,518	0,514	0,520
Molécules de S o/o.	0,409	0,4	0,402	0,311	0,304	0,308	0,310
Molécules de Na o/o.	0,409	0,398	0,405	0,311	0,314	0,310	0,309

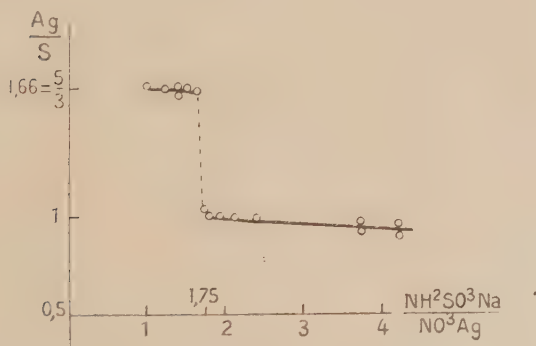


Fig. 2.

Pour un rapport moléculaire $\frac{\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Na}}{\text{NO}^3\text{Ag}} = 1,75$ le rapport Ag/S passe de la valeur 1 à la valeur $1,66 = \frac{5}{3}$. Ce rapport reste ensuite constant; la valeur 1 n'a pas été dépassée pour

le rapport $\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Na}/\text{NO}^3\text{Ag}$, car l'étude des rapports ayant une valeur plus faible est rendue très malaisée, le nitrate d'argent ne se dissolvant plus dans la liqueur déjà concentrée en amidosulfonate de sodium (fig. 2).

Il existe un palier très net sur la courbe, qui limite le domaine d'existence de ces deux composés.

2° Etude en fonction de la variation de la dilution des solutions de soude employées, les rapports $\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Na}/\text{NO}^3\text{Ag}$ restant constants.

Cette étude est représentée schématiquement par deux courbes, correspondant :

la première à un rapport $\frac{\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Na}}{\text{NO}^3\text{Ag}} = 2$ (fig. 3),

la seconde à un rapport $\frac{\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Na}}{\text{NO}^3\text{Ag}} = 1$ (fig. 4).

J'ai fait varier les dilutions de la solution de soude employée de 0,5 à 20 o/o. Cette concentration n'a pas été dépassée, d'une part, en raison de la difficulté de la dissolution du nitrate d'argent, dans les solutions de soude concentrées, d'autre part, en raison de l'adsorption notable pour des concentrations aussi élevées.

Courbe 2 (fig. 3).

Analyses :

Titre de la solution de soude	Mol. S o/o	Mol. Ag o/o	Rapport $\frac{\text{Ag}}{\text{S}}$
20 o/o produit blanc. .	0,4	0,395	0,99
19 o/o	0,405	0,402	1
17 o/o	0,402	0,400	1
15,6 o/o produit jaune .	0,315	0,526	1,67
	0,31	0,528	1,68
10 o/o	0,316	0,522	1,65
6,6 o/o	0,318	0,525	1,65
0,97 o/o	0,278	0,55	1,99

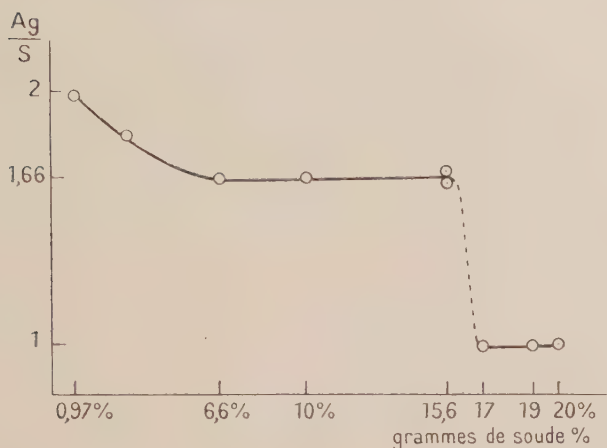


Fig. 3.

*Courbe 3 (fig. 4).**Analyses :*

Titre de la solution de soude	Mol. S o/o	Mol. Ag o/o	Rapport $\frac{Ag}{S}$
20 o/o . . .	0,318	0,526	1,65
15 o/o . . .	0,317	0,525	1,65
10 o/o . . .	0,320	0,528	1,65
8,3 o/o. . .	{ 0,318 0,310	{ 0,528 0,528	{ 1,66 1,70
2,2 o/o. . .	0,288	0,550	1,9
1 o/o . . .	0,278	0,566	2
0,8 o/o. . .	0,269	0,566	2,1

On voit sur les courbes 2 et 3, que, pour les solutions de soude de faibles concentrations, le pourcentage en argent augmente sans qu'il y ait formation d'un composé défini, par suite de l'hydrolyse des produits formés.

Les diagrammes de rayons X de ces composés ont été faits. Tous les produits dans lesquels le rapport de l'argent au soufre est égal à $\frac{5}{3}$ présentent des diagrammes identiques et très différents du diagramme des composés $AgNH_2SO_3Na, H_2O$.

Le produit blanc peut être considéré comme un dérivé substitué à l'azote; il est analogue au sel de mercure HgNSO^3Na et au sel d'argent et de potassium AgHNSO^3K , H_2O ; je n'ai pu déshydrater ce produit à l'étuve, car il est instable et se décompose en fusant sous l'action de la chaleur, mais sans explosion; dans un tube à essai, il est possible d'observer la propagation de la flamme pendant la combus-

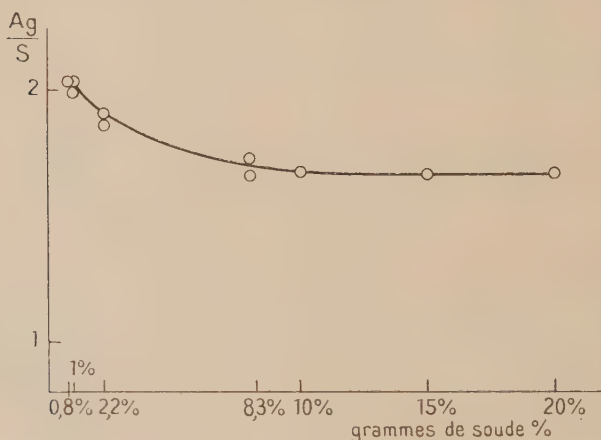


Fig. 4.

tion. Cette propriété, dans une certaine mesure, peut être considérée comme un argument en faveur de la fixation de l'argent à l'azote.

Dans l'eau, ce produit très instable se décompose instantanément en donnant un précipité colloïdal d'oxyde d'argent.

Le produit de formule brute $\text{Ag}^5\text{H}(\text{NSO}^3\text{Na})^3, 4\text{H}_2\text{O}$ peut être considéré, soit comme un produit d'addition :



soit comme un amidosulfonate d'argent et de sodium basique. Les déshydratations sous vide ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses, car, au bout de quelques

mois, même à l'abri de la lumière, ce composé noircit et se décompose, sans être totalement déshydraté.

J'ai alors essayé d'obtenir des sels d'argent de l'acide amidosulfonique du type $\text{Ag}^2\text{NSO}^3\text{Na}$ ou $\text{Ag}^2\text{NSO}^3\text{Ag}$:

1° J'ai versé directement l'acide amidosulfonique dans une solution concentrée et un fort excès de nitrate d'argent; dans ces conditions, seul le sel normal $\text{NH}^2\text{SO}^3\text{Ag}$ précipite.

2° J'ai traité le nitrate d'argent par la quantité théorique d'acide amidosulfonique correspondant à $\frac{\text{NO}^3\text{Ag}}{\text{NH}^2\text{SO}^3\text{H}} = 3$, j'ai obtenu un précipité d'amidosulfonate d'argent normal.

Il apparaît donc nécessaire, pour obtenir la substitution du métal à l'hydrogène amidique, d'opérer en présence d'une base forte. La plupart des composés métalliques substitués dans les amines organiques s'obtiennent de cette manière.

Tous les composés obtenus précédemment sont solubles dans l'ammoniaque. Dans l'air, comme dans le vide, cette solution précipite rapidement un produit blanc, bien cristallisé en aiguilles, celles-ci sont biréfringentes et groupées en étoiles.

Ce produit nouveau répond à la formule brute :



Il ne contient plus de sodium et peut être préparé aussi bien à partir des solutions de l'amidosulfonate mixte blanc $\text{AgNH}\text{SO}^3\text{Na}$, H^2O qu'à partir des solutions du produit jaune $\text{Ag}^3\text{H}(\text{NSO}^3\text{Na})^3, 4\text{H}^2\text{O}$.

Analyses :

	Théorie	Analyses		
Molécules de Ag o/o. . .	0,596	0,592	0,593	0,584
Molécules de soufre o/o. .	0,198	0,196	0,192	0,195
Molécules de N o/o. . .	0,78	0,76	—	0,765

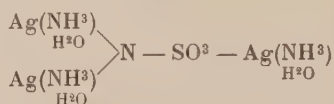
Par suite, j'ai cherché à obtenir ce corps directement à partir de solutions ammoniacales de nitrate d'argent et d'acide

amidosulfonique ; la précipitation se produit seulement par addition d'une solution de soude titrée, lorsque la quantité de soude ajoutée correspond à la neutralisation des ions NO_3^- du nitrate d'argent entré en réaction.

Par contre, l'amidosulfonate de sodium et le nitrate d'argent, en solution ammoniacale, précipitent le composé blanc $\text{Ag}_3(\text{NSO}_3)(\text{NH}_3)^3(\text{H}_2\text{O})^3$. Comme précédemment la présence de soude est nécessaire pour obtenir ce composé.

Ce produit, isolé des eaux-mères, se redissout dans l'ammoniaque concentré ; il se détruit avec formation d'amidosulfonate d'argent ammoniacal déjà obtenu par Ephraïm et Gurewisch.

La formule de ce composé peut être représentée par celle d'un complexe ammoniacal du type :



Méthodes d'analyse. — Dans tous ces composés, l'argent a été dosé sous forme de chlorure, le sodium par le réactif de Blanchetière, le soufre sous forme de sulfate de baryum.

Les amidosulfonates sont, au préalable, transformés en sulfates :

1° Par attaque de la substance par l'eau régale, évaporation de l'acide nitrique, le résidu est repris par l'eau ;

2° Par fusion alcaline.

L'azote a été dosé sous forme d'ammoniaque, après attaque de la substance, selon la méthode de dosage de Kjeldahl.

L'eau a été calculée par différence.

Sels de cuivre de l'acide amidosulfonique et de l'acide imidodisulfonique.

J'ai cherché des composés du même type avec le cuivre. Le choix de ce métal est dû à son aptitude à réagir sur la

fonction azotée de certaines amines organiques et en raison de l'existence de complexes internes, comme ceux signalés pour le glycolle, l'alanine, les acides aminométhanesulfoniques (Delépine et Demars (21)). J'ai essayé d'obtenir des composés de ce type pour réaliser une étude comparative des sels normaux et des sels où le métal est supposé fixé à l'azote.

A partir de l'acide amidosulfonique, mes essais ont été infructueux :

1° J'ai essayé d'obtenir un sel mixte de cuivre et de sodium en traitant l'amidosulfonate de sodium par un sel de cuivre (sulfate ou nitrate) en présence d'un excès de soude; j'ai ajouté, comme pour le sel d'argent, la quantité de soude exactement nécessaire pour neutraliser les ions acides du sel de cuivre ajouté à la solution d'amidosulfonate de sodium. J'ai obtenu un précipité gélatineux bleu d'oxyde de cuivre qui ne contient pas trace d'acide amidosulfonique; même après un temps prolongé, je n'ai pas observé d'autre changement que le noircissement du précipité d'oxyde de cuivre formé.

2° J'ai ensuite traité par une solution de soude en excès l'amidosulfonate de cuivre $(\text{NH}^2\text{SO}^3)^2\text{Cu}$, H^2O , obtenu par Calligari (22), Delépine (21); le précipité obtenu contient des traces absorbées d'acide amidosulfonique, mais n'est pas un produit défini.

3° J'ai tenté d'obtenir des sels de cuivre substitués à l'azote en utilisant la méthode que j'ai employée précédemment pour préparer l'amidosulfonate d'argent ammoniacal.

J'ai traité l'amidosulfonate de sodium par une solution ammoniacale de carbonate de cuivre; la solution, abandonnée à l'air, laisse cristalliser peu à peu un produit bleu-violet, soluble dans l'eau; ce sel bien cristallisé de l'acide amidosulfonique répond à la formule $(\text{NH}^2\text{SO}^3)^2\text{Cu}(\text{NH}^3)^4$, H^2O . C'est le complexe ammoniacal, non signalé, de l'amidosulfonate de cuivre.

J'ai obtenu ce composé directement, en précipitant par l'alcool la solution ammoniacale d'amidosulfonate de cuivre, préparé par action du carbonate de cuivre sur l'acide amidosulfonique (Calligari). J'ai encore obtenu ce composé par action de la liqueur de Schweizer sur l'amidosulfonate de sodium.

Analyses :

		Expériences	Théorie
Produit I	{ mol. Cu o/o.	0,292	$(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4, 11\text{H}_2\text{O}$
	{ » N o/o.	1,75	
	{ » S o/o.	0,584	
Produit II	{ mol. Cu o/o.	0,285	Cu o/o = 0,291
	{ » S o/o.	0,581	S o/o = 0,582
Produit III	{ mol. Cu o/o.	0,293	N o/o = 1,746
	{ » N o/o	1,78	

Sels de cuivre de l'acide imidodisulfonique.

Les sels de cuivre de l'acide amidosulfonique, substitués à l'hydrogène de la fonction azotée n'ayant pu être préparés, j'ai tenté d'obtenir des composés de ce type, en partant des sels de l'acide imidodisulfonique, dans lequel la présence de deux groupements sulfonés exalte l'acidité de l'hydrogène fixé à l'azote.

J'ai indiqué, précédemment, la préparation de l'acide amidosulfonique et de l'imidodisulfonate de sodium ; l'acide imidodisulfonique est obtenu en solution en traitant l'imidodisulfonate de plomb par l'hydrogène sulfuré ; mais, en raison de son instabilité, il se détruit en donnant l'acide amidosulfonique et acide sulfurique. Aucun sel de cuivre de cet acide n'a été signalé.

J'ai cherché à les obtenir :

1° A partir des sels de sodium disubstitués, en traitant l'imidodisulfonate de sodium $\text{NH}(\text{SO}_3\text{Na})_2, 12\text{H}_2\text{O}$ par un sel de cuivre, sulfate ou nitrate, puis par un sel d'acide faible,

formiate ou acétate; je n'ai pas observé de précipitation, la liqueur traitée par l'alcool, ou cristallisée sous vide, donne à nouveau le mélange initial.

2° J'ai essayé d'obtenir un sel mixte de cuivre et de sodium en mettant de l'hydroxyde de cuivre en suspension dans une solution d'imidodisulfonate de sodium; l'hydroxyde de cuivre ne se dissout pas.

3° L'imidodisulfonate de sodium trisodique $\text{NaN}(\text{SO}^3\text{Na})^2$ traité par un sel de cuivre, sulfate ou nitrate, ou par un sel d'acide faible précipite un produit colloïdal, qui ne contient pas d'acide imidodisulfonique et se comporte comme un précipité d'hydroxyde de cuivre; la liqueur filtrée, traitée par l'alcool, m'a redonné l'imidodisulfonate de sodium disodique, mélangé de sulfate de sodium.

4° L'action de l'imidodisulfonate de sodium sur un sel de cuivre ammoniacal m'a donné un précipité bleu ciel de formule brute $\text{N}(\text{SO}^3)^2\text{Cu}^2(\text{NH}^3)^4\text{Na}$, $2,5 \text{ H}_2\text{O}$, dont la préparation, l'analyse et les propriétés font l'objet d'un exposé particulier.

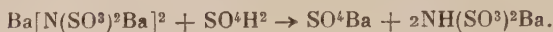
5° J'ai essayé d'obtenir les sels de cuivre normaux de l'acide imidodisulfonique par double décomposition entre les imidodisulfonates de baryum $\text{HN}(\text{SO}^3)^2\text{Ba}$, $[\text{N}(\text{SO}^3)^2\text{Ba}]^2\text{Ba}$, $5\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate de cuivre.

Ces deux imidodisulfonates de baryum ont été préparés par Divers et Haga (12) et Berglund (11).

1° L'imidodisulfonate de baryum tribarytique est obtenu facilement en traitant une solution d'imidodisulfonate de sodium par une solution de chlorure de baryum. On opère en présence de chlorure de baryum en excès et on prend soin de verser la solution du sel de sodium dans la solution de chlorure de baryum. On évite, ainsi, la formation d'une série de composés, sels doubles de sodium et de baryum, ou solution solide de ces deux produits décrits par Divers et Haga. L'imidodisulfonate tribarytique précipite sous forme cristalline, volumineuse, caillebotée; sa faible solubilité

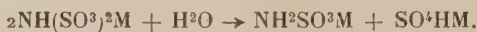
permet de le laver abondamment et d'éliminer ainsi tout le chlorure de baryum.

2° L'imidodisulfonate dibarytique a été obtenu par action d'une solution diluée normale d'acide sulfurique sur le sel tribarytique, en quantité théorique, selon l'équation de la réaction :



Préparation de l'imidodisulfonate de cuivre normal (L. Chaumeton (23)).

Ce composé est obtenu en traitant l'imidodisulfonate dibarytique en solution par le sulfate de cuivre à l'état solide. En effet, en partant de solutions diluées, l'imidodisulfonate cherché très soluble est facilement décomposable, comme tous les imidodisulfonates du type $\text{NH}(\text{SO}_3^2\text{M})$, selon les équations de réaction :



Par déshydratation lente sous vide, l'hydrolyse conduit à un mélange d'amidosulfonate de cuivre, de sulfate de cuivre, d'imidodisulfonate non décomposé.

Le sulfate de cuivre est ajouté à l'état solide à la solution saturée d'imidodisulfonate de baryum dans le rapport moléculaire : $\frac{\text{NH}(\text{SO}_3^2\text{Ba})}{\text{SO}_4\text{Cu}} = 1$.

Le sulfate de baryum précipite, la liqueur filtrée est placée en dessiccateur, sous vide sulfurique ; des cristaux bleu pâle précipitent des eaux-mères ; ce produit, séché, analysé, répond à la formule : $\text{HN}(\text{SO}_3^2\text{Cu}), 5\text{H}_2\text{O}$. Séché à l'étuve, il perd trois molécules d'eau et devient blanc.

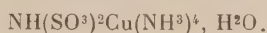
Analyses :

	Théorie : HN(SO ³) ² Cu, 5H ² O	Expériences	
Molécules de Cu o/o. . .	0,3035	0,295	0,3
Molécules de S o/o . . .	0,607	0,6	0,599
Molécules de N o/o . . .	0,3035	0,304	

Perte de poids du produit séché à l'étuve :

		Théorie
{	Pour 1 g.	0,1664
{	Pour 1 g.	0,168

Ce composé est extrêmement soluble ; l'alcool ne le précipite pas de ses solutions ; l'ammoniaque le dissout en donnant une solution bleu foncé ; cette solution précipite par l'alcool un complexe ammoniacal dont la formule est :



Préparation de l'imidodisulfonate mixte de cuivre et de baryum.

L'imidodisulfonate de baryum tribarytique réagit sur le sulfate de cuivre avec formation d'un sel de cuivre insoluble.

En raison de la faible solubilité de l'imidodisulfonate de baryum, j'ai fait réagir ce composé en suspension dans une solution de sulfate de cuivre $n/5$ (20 g. de sulfate de cuivre dans 200 cm³ d'eau), le rapport moléculaire de l'imidodisulfonate tribarytique au sulfate de cuivre étant égal ou légèrement supérieur à 1 ; la réaction peut s'écrire :



Il est nécessaire d'observer la prescription précédente ; en effet, pour des rapports $\frac{\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}]^2}{\text{SO}_4\text{Cu}} > 1$, on obtient un mélange d'imidodisulfonate mixte de cuivre et de baryum, d'imidodisulfonate tribarytique et de sulfate de baryum ; pour les rapports, au contraire, où $\frac{\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}]^2}{\text{SO}_4\text{Cu}}$ est inférieur à 1, on obtient de faibles quantités de cristaux bleu foncé, mélangés en proportion variable de sels basiques de cuivre, sulfates et imidodisulfonates.

En opérant avec un rapport $\frac{\text{Ba}[\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}]^2}{\text{SO}_4\text{Cu}} = 1$, j'ai obtenu, selon les conditions mécaniques de l'expérience, soit une poudre microcristalline bleue, soit de belles aiguilles bleu foncé, assez grosses pour qu'il soit possible, avec patience, de les séparer à la pince du sulfate de baryum formé. La poudre microcristalline montre au microscope des cristaux identiques aux aiguilles isolées ; celles-ci ont été obtenues en agitant violemment une demi-heure, au début de la réaction, le mélange d'imidodisulfonate de baryum et de sulfate de cuivre, puis en l'abandonnant à lui-même ; la réaction se fait lentement ; cette méthode donne les meilleurs résultats.

Sur les cristaux isolés à la pince, nous avons pu effectuer une analyse.

La poudre bleue est obtenue en continuant à agiter le mélange jusqu'à passage du liquide de la coloration verte à la coloration bleue ; le liquide qui surnage est incolore. Cette poudre, examinée au microscope, contient, à côté de grains très fins de sulfate de baryum, de beaux cristaux bleus.

La séparation de ces cristaux du sulfate de baryum est malaisée ; j'ai essayé d'utiliser :

1° Les différences de densité dans un liquide de forte densité, iodure de méthyle, bromure d'éthyle ; les deux composés ont une densité supérieure à ces liquides ;

2° Par lévigation dans l'eau, je n'ai pu obtenir qu'une séparation partielle ;

3° Par centrifugation, j'ai encore obtenu lentement une séparation partielle du sulfate de baryum.

J'ai analysé le produit bleu en utilisant la propriété du sulfate de baryum d'être insoluble dans les liqueurs légèrement nitriques, alors que l'imidodisulfonate formé se dissout ; j'ai fait une analyse de contrôle sur les aiguilles séparées à la pince, mais j'ai été obligée d'employer la même méthode, car ces aiguilles retiennent encore du sulfate de baryum inclus dans les macles.

Il n'est pas possible, dans ces conditions, de déterminer l'eau de cristallisation ; le mélange ne peut être séché à l'étuve, en raison de la décomposition de l'imidodisulfonate par la chaleur.

J'ai donc déterminé les rapports $\frac{S}{Cu}$, $\frac{S}{Ba}$, dans la partie soluble du mélange.

Analyses :

Pour une même prise d'essai :

$$\begin{array}{ll} \left\{ \begin{array}{l} Cu = 0,0142 \\ So^4Ba = 0,21641 \text{ dosage de S} \end{array} \right. & \frac{S}{Cu} = 4,1. \\ \left\{ \begin{array}{l} So^4Ba = 0,102 \text{ dosage de Ba} \\ So^4Ba = 0,152 \text{ dosage de Ba} \end{array} \right. & \frac{S}{Ba} = 2,01. \\ \left\{ \begin{array}{l} So^4Ba = 0,152 \text{ dosage de Ba} \\ Cu = 0,02 \end{array} \right. & \frac{S}{Ba} = 2. \end{array}$$

Ce sel mixte de cuivre et de baryum étant insoluble dans l'eau, j'ai pensé l'obtenir pur par double décomposition de l'imidodisulfonate de baryum et des sels de cuivre dont les sels de baryum correspondant à l'anion sont solubles ; l'essai est fait à partir du nitrate de cuivre ; la présence des ions chlore favorise dans les solutions d'amidosulfonates et d'imidodisulfonates l'hydrolyse de ces composés et ne permet pas d'utiliser le chlorure de cuivre.

A partir du nitrate de cuivre, j'ai obtenu, au bout de quelques jours, l'imidodisulfonate de cuivre et de baryum pur, en prenant soin d'opérer en présence d'un léger excès de nitrate de cuivre.

Les aiguilles bleu foncé, biréfringentes, obtenues par cette méthode, présentent le même diagramme de rayons X que le produit obtenu à partir du sulfate de cuivre ; la formule brute peut s'écrire :



Analyses :

	Théorie	Expériences	
Molécules Cu o/o . . .	0,124	0,125	0,126 0,125
Molécules N(SO ³) ² . . .	0,255	0,250	0,255
Molécules Ba	0,255	0,250	0,252

Propriétés. — L'imidodisulfonate de cuivre et de baryum cristallise en cristaux biréfringents ; il est insoluble dans l'eau, et peut y être conservé quelques jours sans décomposition. Il est insoluble dans les solvants organiques, soluble dans les acides dilués avec décomposition.

La réaction de l'ammoniaque diffère de celle généralement observée sur les sels de cuivre ; les cristaux, recouverts d'une solution concentrée d'ammoniaque, changent de coloration, mais ne se dissolvent que lentement ; on observe alors la coloration bleue de la liqueur surnageante.

Cette solution bleue, traitée par l'alcool, ne précipite pas d'imidodisulfonate cupriammoniacal, mais un faible précipité bleuâtre, qui ne contient pas de soufre. Cette dissolution du cuivre doit donc être un phénomène d'ammoniolyse ; cette réaction met en évidence la position particulière du cuivre dans ce composé ; elle rend vraisemblable la fixation du métal à l'azote, les groupements sulfonés étant saturés par le baryum.

Imidodisulfonate de cuivre ammoniacal et de sodium.

Ainsi que je l'ai brièvement indiqué dans le chapitre précédent, j'ai obtenu, à partir de l'imidodisulfonate de sodium trisodique, un sel de cuivre et de sodium ; ce composé insoluble a été préparé en traitant la solution ammoniacale d'un sel de cuivre, carbonate, nitrate, ou même la solution de l'hydroxyde de cuivre dans l'ammoniaque, par l'imidodisulfonate de sodium trisodique. Quelles que soient les propor-

tions employées, la liqueur, abandonnée à l'air, laisse déposer un produit bleu, bien cristallisé, insoluble dans l'eau et les solvants organiques ; ce produit est volumineux, bleu pâle, mais sa coloration est plus proche de celle que présentent généralement les sels de cobalt que de celle des sels de cuivre ammoniacaux.

Analyses :

	Théorie	Analyses		
Molécules de S o/o. .	0,457	0,46	0,47	0,46
Molécules de Cu o/o .	0,457 "	0,45	0,45	0,445
Molécules de Na o/o .	0,228	0,22	0,225	
Molécules de N o/o. .	1,14	1,16	1,1	

$$\frac{\text{Cu}}{\text{NH}(\text{SO}_3)^2} = 2$$

$$\frac{\text{Na}}{\text{NH}(\text{SO}_3)^2} = 1$$

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{Cu}} = 2.$$

Propriétés. — Ce composé, comme l'imidodisulfonate de baryum et de cuivre, ne se dissout que lentement dans les solutions d'ammoniaque concentrée, au contraire des sels de cuivre normaux et des sels basiques de cuivre. Il s'y dissout cependant complètement ; la solution traitée par l'alcool, précipite un produit bleu pâle, les dosages de cuivre et d'ammoniaque conduisent à lui attribuer la même formule que précédemment.

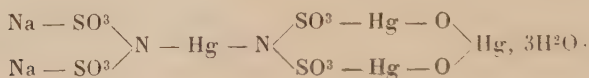
Si on suppose que le cuivre a la covalence 4, comme dans la plupart des complexes ammoniacaux, on peut penser que l'un des cuivres est dissimulé.

Analyses :

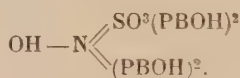
	Théorie	Expériences	
Molécules de Cu o/o .	0,457	0,45	0,43
Molécules de N o/o. .	1,14	1,15	

Il est malaisé de s'expliquer la constitution de ce composé qui contient deux atomes de cuivre divalent et un atome de sodium pour trois valences libres ; Divers et Haga ont isolé

un sel de mercure dont la constitution doit être analogue ; ils l'écrivent en doublant la formule :



Ce sel de cuivre et de sodium étant ammoniacal, il est malaisé de concevoir, pour le représenter, une formule analogue. Il n'est pas moins délicat de concevoir dans ce produit l'azote pentavalent comme l'ont fait Divers et Haga (16) pour des imidodisulfonates basiques de plomb :



Etude magnétique des amidosulfonates et imidodisulfonates de cuivre.

J'ai fait une étude comparative de cette série de composés :

sels de cuivre normaux ;

amidosulfonate et imidodisulfonate cupriammoniacaux ;

imidodisulfonate mixte de cuivre ou de baryum ;

imidodisulfonate mixte de cuivre et de sodium.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau suivant :

	$\chi_s \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Cu}^{++}} \cdot 10^6$
$(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Cu}, 2\text{H}_2\text{O}$. . .	4,8	1 400	1 520
$\text{NH}(\text{SO}_3)_2\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$. . .	4,3	1 413	1 560
$\text{NH}(\text{SO}_3)_2\text{Cu}, 2\text{H}_2\text{O}$. . .	5,3	1 455	1 560
$(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Cu}, (\text{NH}_3)^4\text{H}_2\text{O}$. .	3,8	1 298	1 480
$\text{NH}(\text{SO}_3)_2\text{Cu}, (\text{NH}_3)^4, \text{H}_2\text{O}$. .	4,1	1 330	1 500
$\text{N}^2(\text{SO}_3)^4\text{Ba}^2\text{Cu}, 6\text{H}_2\text{O}$. . .	1,78	1 414	1 710
			$\chi_{\text{Cu}^{++}} \cdot 10^6$
$\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Cu}^2\text{Na}(\text{NH}_3)^4, 2,5 \text{H}_2\text{O}$.	3,8	1 700	1 860

Corrections :

$\chi_M \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = -42,8.10^{-6}$	Pascal (24).
$\chi_M \text{H}_2\text{O} = -12,9.10^{-6}$	Pascal (25).
$\chi_A \text{Ba en combinaison} = -37,8.10^{-6}$	Pascal (26).
$\chi [\text{HN}(\text{SO}_3^2)]$ calculé à partir des sels alcalins	-65.10^{-6} .
χ diamagnétisme $\text{Cu}^{++} = -18.10^{-6}$	Birch (27).

1° On voit que dans l'imidodisulfonate de cuivre et de sodium ammoniacal, le cuivre est, magnétiquement, très dissimulé; sa couleur, sa précipitation à partir de liqueurs fortement ammoniacales s'accordent avec l'étude de la susceptibilité magnétique pour prouver sa complexité.

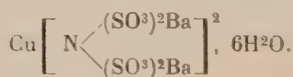
2° Les mesures sur l'imidodisulfonate de cuivre et de baryum n'étaient pas, en premier lieu, concordantes; j'ai obtenu pour le cuivre des chiffres très forts, allant jusqu'à $2.200.10^{-6}$.

J'ai constaté que la cause de ces irrégularités provenait d'un broyage insuffisant des cristaux de ce composé; les résultats ont été concordants sur le produit finement pulvérisé; les longues aiguilles cristallines, placées dans un champ magnétique, s'orientent instantanément, leur grand axe perpendiculairement au champ. C'est un cas extrêmement net d'anisotropie cristalline.

La dernière valeur donnée pour la susceptibilité de ce composé élimine, autant qu'il m'a été possible, ce phénomène.

En définitive, l'étude magnétique de ces composés met en évidence une anomalie magnétique remarquable sur un composé où le cuivre se trouve lié à l'azote. Le métal se comporte dans un sel insoluble, d'une façon analogue à celle que l'on est en droit d'attendre d'un composé complètement dissocié. La valeur de l'ion Cu^{++} correspond aux valeurs les plus fortes trouvées pour les sels de cuivre en solution (Birch, Amiel). L'unique exemple de ce phénomène observé sur un sel où le cuivre peut être considéré comme fixé à

l'azote, ne permet pas de généraliser, et de considérer *a priori* cette anomalie comme caractéristique de la fixation de l'ion cuivre à l'azote. Il est cependant remarquable que les complexes internes du glycolle et de l'alanine, où le cuivre n'est lié à l'azote que par une covalence, ont une dissimulation magnétique comparable à celle présentée par le cuivre dans les complexes ammoniacaux. La valeur magnétique obtenue peut être considérée comme traduisant l'instabilité de la liaison du cuivre à l'azote, peut-être explicable par une hydrolyse interne. La formule développée suivante appliquée à ce composé traduit ses propriétés :



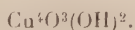
DEUXIÈME PARTIE

SELS BASIQUES DE CUIVRE

M. O. Binder (28) a récemment exposé l'état actuel de la question : deux hypothèses, parmi les nombreuses explications que l'on a tenté de donner à la constitution des sels basiques, sont particulièrement à retenir. L'une est due à M. Sabatier (29), l'autre à Werner (30).

M. Sabatier considère les sels basiques de cuivre comme les sels d'oxydes condensés. Cette théorie a été étendue aux sels basiques, en général, sels de mercure, de plomb, de fer, des métaux des terres rares, par Recoura (31), Forcrand (32), Wyrouboff et Verneuil (33).

La théorie de M. Sabatier repose sur l'existence d'un terme intermédiaire entre l'hydroxyde bleu de cuivre et l'oxyde noir anhydre. L'analyse attribue à ce composé la formule $\text{Cu}^4\text{O}^5\text{H}^2$; il se forme par action d'un sel de cuivre sur une solution de soude à l'ébullition, en présence d'un excès de cette base. Le produit ainsi obtenu, séché en desiccateur ou à l'air libre, présente une composition centésimale constante. M. Sabatier admet la formation d'un oxyde condensé dont la formule serait :

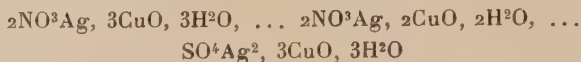


Cet oxyde serait la base de sels de cuivre du type :



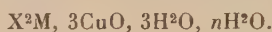
M. Sabatier, dans les importants travaux qu'il a consacrés

à cette question, a en outre préparé des sels basiques mixtes de cuivre et d'argent :



où un atome de cuivre est remplacé par deux atomes d'argent.

Mailhe (34), poursuivant l'étude des réactions de l'hydroxyde tétracuvrique prépara une série de composés dans lesquels un atome de cuivre est substitué par un métal bivalent comme le zinc, le nickel, le cobalt, le cadmium, tous ces composés pouvant être représentés par la formule générale :



Mailhe a admis l'existence d'hydroxydes condensés mixtes dans lesquels un atome de métal divalent serait substitué à un atome de cuivre dans l'hydroxyde de Sabatier. La formule de ces composés pourrait s'écrire :

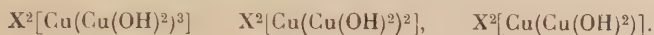


Cette hypothèse séduisante suppose, cependant, des oxydes condensés de constitution variable en nombre au moins égal à celui des diverses séries de sels basiques, c'est-à-dire pour les sels mixtes de Mailhe, pour les séries $\text{X}^2\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{X}^2\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$, $2\text{X}^2\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$.

Il n'existerait pas seulement un oxyde condensé tétracuvrique, mais une série de condensations moléculaires. L'existence même de l'hydroxyde tétracuvrique a été d'autre part fortement contestée; MM. Champetier et Thuau (35) n'ont pu observer la formation d'un composé défini par déshydratation thermique de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})^2$.

Ces difficultés ont conduit certains auteurs à représenter la constitution des sels basiques de cuivre en accord avec la

notation des complexes de Werner ; cet auteur (30) leur a étendu sa théorie et les considère comme des complexes imparfaits dans lequel le cuivre aurait un indice de coordination variable, pouvant être compris entre 6 et 2. Les formules de ces composés devraient alors s'écrire :



Les conditions de précipitation des sels basiques de cuivre rendent délicate la préparation d'un composé exempt d'impuretés ; l'existence d'un produit défini peut être mise en évidence par un diagramme de rayons X, la plupart de ces sels étant microcristallins.

J'ai pensé appliquer aux sels basiques de cuivre la méthode de mesure des susceptibilités magnétiques selon les principes déjà exposés.

L'existence de séries de composés m'a paru favorable à cette étude ; je me suis proposée de comparer les susceptibilités moléculaires des précipités obtenus, la constance de la valeur mesurée et la présence d'une anomalie magnétique étant tenue pour caractéristique d'une individualité chimique, en accord d'ailleurs avec les diagrammes de poudres de rayons X.

J'ai pensé que la juxtaposition de ces mesures, leur confrontation avec les structures que supposent les théories de Sabatier et de Werner, étaient susceptibles de contribuer à la recherche de la constitution de ces composés, dont l'étude est rendue pratiquement impossible par les procédés usuels en cette matière en raison de leur insolubilité caractéristique.

Etude des variations de la susceptibilité magnétique de l'hydroxyde de cuivre au cours de sa déshydratation thermique.

L'examen de la préparation des sels basiques de cuivre montre que les sels normaux ont été obtenus, soit à partir

de l'hydroxyde bleu, soit à partir de l'hydroxyde « tétracuvrique », soit encore par ébullition et hydrolyse des solutions diluées de sels de cuivre. Les réactions apparaissent encore moins simples pour les sels basiques mixtes ; certains d'entre eux sont préparés à partir d'hydroxyde bleu et de l'hydroxyde « tétracuvrique », d'autres comme les sels d'argent isolés par Sabatier ne peuvent être obtenus qu'à partir de $\text{Cu}(\text{OH})^2$; enfin, dans des cas nombreux, il est possible de les obtenir lentement par ébullition avec l'oxyde anhydre.

S'il est possible dans ces réactions d'admettre une réhydratation lente de l'oxyde de cuivre anhydre ou la déshydratation de l'hydroxyde bleu colloïdal, qui se transforme facilement en oxydes bruns plus ou moins hydratés, la stabilité de l'hydroxyde cristallisé rend difficile d'admettre sa transformation préalable en hydroxyde tétracuvrique.

De plus, comme je l'ai indiqué précédemment en exposant brièvement la théorie de Sabatier, l'existence d'un oxyde condensé ne peut suffire pour expliquer la formule des sels de cuivre à 2 atomes et à 1 atome de cuivre X^2Cu , CuO , H^2O et X^2Cu , 2CuO , $2\text{H}^2\text{O}$.

On a eu recours aux méthodes physiques pour tenter de mettre en évidence l'individualité de l'oxyde $\text{Cu}^4\text{O}^5\text{H}^2$.

Mlle S. Veil a eu l'idée d'étudier les variations du paramagnétisme de l'hydroxyde précipité au sein de sa solution aqueuse ; cette méthode, par sa difficulté expérimentale, permet d'obtenir seulement un résultat qualitatif ; Mlle Veil (36) a observé une forte diminution du paramagnétisme de la suspension au moment où la coloration de l'hydroxyde colloïdal passe progressivement du bleu au brun.

J'ai signalé plus haut l'étude faite par MM. Champetier et Thuau (35) ; ceux-ci ont établi, par l'examen des spectres de diffraction aux rayons X de la série des produits obtenus par déshydratation thermique de l'hydroxyde cristallisé $\text{Cu}(\text{OH})^2$ entre 100° et 110° , qu'il était impossible de mettre en évidence la formation d'un hydroxyde intermédiaire ; le dia-

gramme de poudre de l'hydroxyde « tétracuvrique », isolé de sa solution, est d'ailleurs le même que celui de l'oxyde anhydre.

J'ai repris cette étude, en appliquant à l'hydroxyde paramagnétique de cuivre la méthode employée par M. Pascal pour étudier les hydroxydes diamagnétiques (37), silice, oxyde de zinc ; cette méthode permet de suivre l'évolution d'un mélange de constituants, en précisant simultanément, l'état de l'eau qui n'a pas été éliminée par une élévation de température.

Alors que l'hydroxyde d'un métal paramagnétique présente une susceptibilité moléculaire du même ordre de grandeur que ses sels, les oxydes présentent un paramagnétisme nettement plus faible. Cette circonstance permet d'appliquer plus facilement cette méthode au cas particulier envisagé.

J'ai utilisé le procédé de représentation graphique suivant ; on trace un diagramme triangulaire correspondant au domaine d'existence des composés CuO , $\text{Cu}(\text{OH})^2$ et H_2O ; pour cela, on porte en abscisse la composition des précipités, en ordonnée leurs susceptibilités spécifiques.

Le produit initial est l'hydroxyde bleu cristallisé et par déshydratation progressive, les produits évoluent du bleu au brun foncé ; le point correspondant à l'oxyde anhydre a été obtenu en calcinant à 500° l'hydroxyde de Pélégot.

Il est à remarquer que j'ai trouvé pour ce composé une valeur de sa susceptibilité spécifique égale à $3,37 \cdot 10^{-6}$; ce chiffre est nettement plus fort que celui donné par W. Klemm. Celui-ci signale d'ailleurs (38) que les chiffres trouvés pour l'oxyde de cuivre anhydre varient suivant son origine, calcination du carbonate, du nitrate, du sulfate ; j'ai vérifié que la valeur trouvée ne pouvait être attribuée à la présence de fer.

De plus, W. Klemm donne pour le sulfate de cuivre, que j'ai pris comme étalon, une valeur nettement plus faible que

celle donnée par Mme Cotton-Feytis (2); j'ai adopté comme M. Amiel (5) la valeur $5,9 \cdot 10^{-6}$.

J'ai étudié la déshydratation de l'hydroxyde de Pélégot (39) en fonction de la vitesse de déshydratation (L. Chaumeton (28)).

1° Par chauffage lent et prolongé à la température de 110° .

Les échantillons, de poids 1 g., étaient placés simultanément à l'étuve; la perte d'eau était déterminée par pesée sur chaque échantillon afin d'éviter les condensations dans le tube de mesure de l'eau de déshydratation.

2° Par chauffage dans le tube même destiné à la mesure à 150° .

Les résultats de cette étude sont représentés par la courbe suivante (fig. 5):

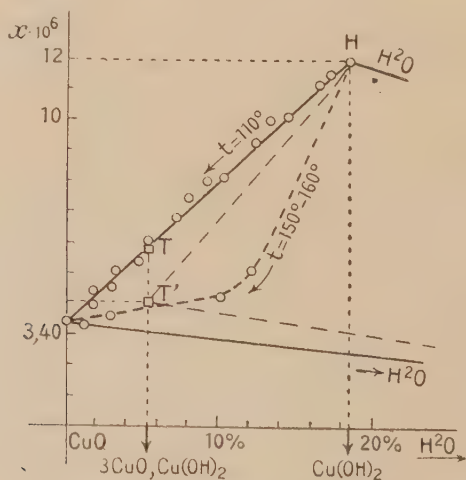


Fig. 5.

Les oxydes déshydratés lentement à 110° , et pour lesquels l'eau résultant de la décomposition a pu diffuser dans l'atmosphère, ont leurs points figuratifs alignés entre H et O;

on doit les considérer comme des mélanges de l'hydroxyde initial $\text{Cu}(\text{OH})^2$ et de l'oxyde anhydre CuO . La possibilité d'existence d'un oxyde tétracuvrique défini, produit d'addition entre CuO et $\text{Cu}(\text{OH})^2$ représenté par le point T est faible, car elle serait en contradiction avec les diagrammes de rayons X de MM. Champetier et Thuau.

D'autre part, les hydroxydes déshydratés brutalement qui n'ont pu se mettre en équilibre avec l'atmosphère, sont figurés par les points de la courbe HT'O passant sensiblement par le point T' représentatif de l'hydroxyde tétracuvrique ⁽¹⁾ si celui-ci était un oxyde complexe, ce qui est logique de supposer par suite de la condensation de 3CuO et de $\text{Cu}(\text{OH})^2$, les points de déshydratation progressive devraient s'aligner sur HT' et non sur HT.

Si la déshydratation entraînait la formation brusque d'un complexe, les points figuratifs de ce complexe contenant de l'eau n'ayant pu diffuser dans l'atmosphère devraient se placer sur la droite T'H²O. Ces produits sont donc des mélanges d'hydroxyde de cuivre, d'oxyde anhydre et d'eau. On voit que ces produits, comme dans le cas de l'oxyde de zinc étudié par M. Pascal, retiennent une quantité d'eau largement supérieure à celle qui figure à l'état d'eau de constitution.

L'hydroxyde de Sabatier, représenté sur la figure par le point T' apparaît comme un mélange d'oxyde anhydre et d'eau contenant une faible proportion d'hydroxyde ⁽²⁾, cette proportion est trop faible pour être décelée par les diagrammes de rayons X.

Il est à remarquer que ce produit réagit beaucoup plus facilement que l'oxyde de cuivre sur les solutions des sels de cuivre, on se trouve alors en présence du problème beaucoup plus général des oxydes fraîchement précipités.

⁽¹⁾ La mesure étant faite sur l'hydroxyde tétracuvrique séché, j'ai craint que celui-ci n'est déjà changé d'état, une mesure comparative sur l'hydroxyde encore humide m'a donné le même résultat.

⁽²⁾ Pour plus de commodité, au cours des préparations des sels basiques de cuivre je continuerai à appeler « hydroxyde noir » ou hydroxyde « tétracuvrique » ce mélange.

Préparation et étude magnétique de sels basiques de cuivre.

Dans ce chapitre, je me propose de donner les résultats expérimentaux obtenus sur des séries de sels basiques de cuivre des types suivants, où M représente un métal diamagnétique divalent :



Je noterai en même temps la susceptibilité moléculaire calculée pour chacun des produits étudiés dans les deux cas suivants :

1° Produit d'addition $X^2Cu, nCu(OH)^2$;

2° Produit d'addition $X^2Cu, nCuO, nH^2O$.

J'ai pris pour $Cu(OH)^2$ la valeur trouvée pour l'hydroxyde cristallisé :

$$\chi_s = 12.10^{-6} \quad \chi_M = 1170.10^{-6}.$$

Pour CuO , j'ai admis la valeur trouvée précédemment pour l'oxyde de cuivre obtenu par calcination vers 500° de l'hydroxyde cristallisé ; la valeur trouvée pour χ_s est plus forte que celle trouvée pour cet oxyde :

$$\chi_s = 3,37.10^{-6} \quad \chi_M = 270.10^{-6}.$$

Sels basiques de cuivre $X^2Cu, 3CuO, 3H^2O$.

Sulfite basique de cuivre $SO^3Cu, 3CuO, 3H^2O$.

Le sulfite de cuivre basique a été préparé par Millon et Comaille (41), par action de l'hydroxyde de cuivre sur une solution d'anhydride sulfureux dans l'alcool ; ces auteurs ont obtenu un produit vert émeraude répondant à la formule :



J'ai obtenu un composé contenant seulement 3 molécules d'eau en saturant l'alcool absolu par l'anhydride sulfureux desséché sur l'acide sulfurique.

Mesures magnétiques :

$$\begin{aligned}\chi_s &= 11,9.10^{-6} & \chi_M &= 5192.10^{-6} \\ \chi_s &= 11,9.10^{-6}.\end{aligned}$$

Corrections :

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SO}_3} &= 21,3.10^{-6} & \chi_{\text{H}_2\text{O}} &= 12,9.10^{-6} \\ \chi_{\text{Cu},3\text{CuO},3\text{H}_2\text{O}} &= 5214.10^{-6} \\ \chi_{\text{Cu},3\text{CuO}} &= 5254.10^{-6}.\end{aligned}$$

Sulfate de cuivre basique $\text{SO}_4\text{Cu}, 3\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$.

J'ai suivi pour préparer le sulfate de cuivre basique la méthode indiquée par M. Binder (28) : action de l'oxyde de cuivre cristallisé sur les solutions de sulfate de cuivre ; cet auteur a fait une mesure magnétique sur ce composé ; celle-ci et le diagramme de rayon X lui ont permis de l'identifier et de démontrer son individualité chimique.

Mesures magnétiques. — J'ai fait des séries de mesures sur plusieurs échantillons et trouvé des valeurs variant pour χ_s de 11,3 à 11,5.10⁻⁶ :

$$\begin{aligned}\chi_s &= 11,3.10^{-6} & \chi_s &= 11,35.10^{-6} \\ \chi_s &= 11,5.10^{-6} & \chi_s &= 11,4.10^{-6}.\end{aligned}$$

Ces différences ne dépassent pas les erreurs expérimentales de la balance de Curie-Chéneveau ; j'ai donc donné à χ_s la valeur :

$$\chi_s = 11,4.10^{-6} \quad \chi_M = 5350.10^{-6}.$$

M. Binder avait trouvé :

$$\chi_s = 11,5.10^{-6}$$

et donne pour :

$$\chi_s = 5408,91 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{SO}_4} = 33 \cdot 10^{-6} \text{ (Pascal)} \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 12,9 \cdot 10^{-6} \approx 13.$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 5396 \cdot 10^{-6} \approx 5400 \cdot 10^{-6}.$$

Nitrate de cuivre basique $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

J'ai employé plusieurs méthodes de préparation :

1° Par action de l'hydroxyde de cuivre de Péligot sur une solution de nitrate de cuivre à froid et à chaud ; comme l'indique M. Sabatier (29) la dilution de la solution n'intervient pas de façon notable sur la composition du précipité ;

2° Par action de l'hydroxyde noir de cuivre sur le nitrate de cuivre en solution (Sabatier (29)) ;

3° Par ébullition prolongée d'une solution de nitrate de cuivre ; on obtient, dans ce cas, au lieu de poudres microcristallines, des paillettes vertes bien cristallisées (42) ;

4° Par la méthode de Rousseau (38) ; on fait réagir en tube scellé le nitrate de cuivre $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}, 3\text{H}_2\text{O}$ mêlé de fragments de marbre pendant 24 à 48 heures entre 180° et 330°. Avec l'hexahydrate $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}, 6\text{H}_2\text{O}$, on obtient le même résultat, mais de plus beaux cristaux ; les meilleurs résultats ont été obtenus par un chauffage prolongé de 8 jours au minimum.

Mesures magnétiques. — Les résultats ont été obtenus à plusieurs mois d'intervalle sur quatre échantillons :

$$\chi_s = 12,1 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 12 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 11,9 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s \approx 12 \cdot 10^{-6}.$$

J'ai donc pris pour :

$$\chi_s = 12 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M = 5764 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$2\chi_{\text{NO}_3^-} = 28,4 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\text{NO}_3^-} = 14,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 5792 \cdot 10^{-6} \approx 5800 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}} = 5830 \cdot 10^{-6}.$$

Bromure de cuivre basique $\text{Br}^2\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — J'ai obtenu le bromure de cuivre basique par la méthode de M. Sabatier ; on met en présence d'une solution de bromure de cuivre, soit l'hydroxyde bleu, soit l'oxyde noir obtenu à l'ébullition ; la réaction se fait à froid et les deux précipités dont la coloration est différente selon leur origine, ne présentent pas de différence notable de magnétisme, celle-ci ne dépassant pas du moins, les erreurs d'expérience.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 10,5 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 10,5 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 5418 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{ABr}^-} = -30,6 \cdot 10^{-6}$$

$$2\chi_{\text{ABr}^-} = -61,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 5479 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}} = 5520 \cdot 10^{-6}.$$

Chlorure de cuivre basique $\text{Cl}^2\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — J'ai obtenu ce chlorure par les procédés suivants :

1° Par la méthode de Sabatier (29), en faisant réagir, soit l'hydroxyde bleu, soit « l'hydroxyde noir » sur une solution de chlorure de cuivre ; la réaction est rapide, que l'on opère à chaud ou à froid, en solution diluée ou concentrée. Le produit obtenu se présente sous forme amorphe, très difficile à laver et à filtrer.

Par ébullition prolongée plusieurs heures au sein des eaux-mères de ce précipité, j'ai pu obtenir un produit assez pur, sur lequel j'ai pu faire des mesures magnétiques. Il a été lavé à l'alcool pour éliminer les traces de chlorure de cuivre.

2° J'ai ensuite préparé ce composé par la méthode de Mailhe (34) en faisant réagir l'oxyde de mercure sur une solution de chlorure de cuivre; j'ai préparé un produit amorphe alors que Mailhe avait ainsi obtenu un produit cristallisé.

3° J'ai cependant obtenu ce produit cristallisé, en faisant réagir en tube scellé, selon la méthode de Rousseau (44), le chlorure de cuivre sur le marbre. Le tube est maintenu 8 jours entre 200° et 250°; la dilution de la liqueur utilisée doit être sensiblement correspondante à $6\text{H}^2\text{O}$ pour Cl^2Cu .

Après ouverture du tube, le résidu est traité à chaud, par l'alcool absolu, pour dissoudre le chlorure de cuivre n'ayant pas réagi; les échantillons obtenus contiennent souvent des fragments de marbre; ce composé étant diamagnétique, j'ai fait les mesures sur le mélange et corrigé le résultat du diamagnétisme du marbre.

Mesures magnétiques :

Les chiffres trouvés sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} \chi_s = 9.10^{-6} & \chi_M = 3840.10^{-6} \\ \chi_s = 9,15.10^{-6} & \chi_M = 3910.10^{-6} \\ \chi_s = 9,1.10^{-6} & \chi_M = 3893.10^{-6}. \end{array}$$

Corrections :

$$\begin{array}{ll} \chi_{\text{ACl}^-} = 23,1.10^{-6} & \text{J'ai pris } \chi_s = 9,1.10^{-6} \\ 2\chi_{\text{ACl}^-} = 46,2.10^{-6} & \chi_M = 3893.10^{-6} \\ \chi_{\text{Cu},3\text{CuO},3\text{H}^2\text{O}} = 3940.10^{-6} & \chi_{\text{Cu},3\text{CuO}} = 3979.10^{-6} \simeq 3980.10^{-6}. \end{array}$$

Formiate de cuivre basique $(\text{HCO}^2)^2\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Le formiate de cuivre basique s'obtient facilement (Fowles (40)) par action de l'hydroxyde de cuivre sur les solutions diluées de formiate de cuivre.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 12,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 12,9 \cdot 10^{-6} \quad \chi_s = 12,9 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 5745 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 13 \cdot 10^{-6}$$

Corrections :

$$2\chi_{(\text{HCO}_2)^-} = 45 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 5790 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}} = 5830 \cdot 10^{-6}$$

*Sels basiques de cuivre et d'un métal diamagnétique.**Sulfate de zinc basique de cuivre* $\text{SO}_4\text{Zn}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

M. Recoura (46) a préparé le sulfate mixte de zinc et de cuivre, en faisant réagir l'hydroxyde bleu de cuivre sur une solution de sulfate de zinc. Il n'a pas déterminé l'eau d'hydratation du produit obtenu. Mailhe dit qu'à partir de l'hydroxyde bleu, on obtient un produit amorphe peu intéressant. J'ai repris la préparation de Recoura et j'ai obtenu très facilement un produit bleu vert de même composition que le produit préparé par Mailhe en faisant réagir l'hydroxyde tétracuvrique sur les solutions de sulfate de zinc de concentration comprise entre 1/30 et 1/6 de molécule ; j'ai repris la préparation de Mailhe, le sulfate de zinc basique de cuivre se forme, mais beaucoup plus lentement que ne l'a dit cet auteur. Au bout de quatre jours, au bain-marie à 90° une petite partie seulement de l'hydroxyde tétracuvrique était transformée. J'ai observé le même fait pour d'autres composés ; Mailhe n'ayant pas indiqué les conditions exactes de ces préparations, j'avais attribué ces divergences au fait que je n'opérais pas aux mêmes concentrations que lui ; mais, dans ce cas particulier, j'ai suivi exactement les conditions précises qu'il avait indiquées.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 8,8 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 4310 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 8,75 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 4300 \cdot 10^{-6}$$

Corrections :

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SO}^4\text{Zn}} &= -24.10^{-6} & \chi_{2\text{H}^2\text{O}} &= -26.10^{-6} \\ \chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}} &= 4360.10^{-6} & \chi_{3\text{CuO}} &= 4400.10^{-6}.\end{aligned}$$

Sulfate d'argent basique de cuivre $\text{SO}^4\text{Ag}^2, 3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Ce composé a été préparé par la méthode de Sabatier (47). On ne peut l'obtenir qu'en faisant réagir l'hydroxyde cristallisé sur une solution saturée de sulfate d'argent.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 7,42.10^{-6} \quad \chi_M = 4480.10^{-6}.$$

Corrections :

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SO}^4\text{Ag}^2} &= -95.10^{-6} \\ \chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}} &= 4575.10^{-6} & \chi_{3\text{CuO}} &= 4614.10^{-6}.\end{aligned}$$

Nitrate de zinc basique de cuivre $(\text{NO}^3)^2\text{Zn}, 3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — J'ai obtenu facilement ce produit en faisant réagir, à l'ébullition, l'hydroxyde noir de cuivre sur une solution presque saturée de nitrate de zinc (Mailhe (34)). Ce composé se présente sous forme de belles paillettes cristallines.

Mesures magnétiques :

$$\begin{aligned}\chi_s &= 8,95.10^{-6} \\ \chi_s &= 9,15.10^{-6} & \chi_s &= 9,1 & \chi_M &= 4334.10^{-6}\end{aligned}$$

Corrections :

$$\begin{aligned}\chi_{(\text{NO}^3)^2\text{Zn}} &= -46.10^{-6} \\ \chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}^2\text{O}} &= 4380.10^{-6} & \chi_{3\text{CuO}} &= 4420.10^{-6}.\end{aligned}$$

Nitrate de cadmium basique de cuivre
 $(\text{NO}^3)^2\text{Cd}, 3\text{CuO}, 5\text{H}^2\text{O}$.

Comme le nitrate de zinc basique de cuivre, le nitrate de

cadmium se prépare facilement en faisant réagir l'hydroxyde noir sur une solution concentrée de nitrate de cadmium (Mailhe (34)). La réaction est lente ; je n'ai pu obtenir le produit cherché qu'au bout d'un mois ; ce composé examiné au microscope est bien cristallisé.

Mesures magnétiques. — La susceptibilité spécifique a été trouvée égale à :

$$\chi_s = 8,17 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 4324 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{(\text{NO}_3)_2\text{Cd}} = -46 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 4370 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{3\text{CuO}} = 4410 \cdot 10^{-6}.$$

Nitrate d'argent basique de cuivre $2\text{NO}_3\text{Ag}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Ce composé a été préparé par M. Sabatier (41), par action de l'hydroxyde de Pélilot sur une solution de nitrate d'argent 1/2 n. C'est une poudre cristalline bleu violacé.

Mesures magnétiques :

$$\left. \begin{array}{l} \chi_s = 7,1 \cdot 10^{-6} \\ \chi_s = 7,2 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \chi_s = 7,15 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 4530 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$2\chi_{\text{NO}_3\text{Ag}} = -112,6 \quad \chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 4640 \cdot 10^{-6}.$$

Bromure de zinc basique de cuivre $\text{Br}_2\text{Zn}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Le bromure de zinc basique de cuivre est préparé par la méthode de Mailhe : action de l'hydroxyde déshydraté sur le bromure de zinc en solution saturée.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 8 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 8,1 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 4180 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{Br}^2\text{Zn}} = -90,5 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{3\text{H}_2\text{O}} = 39$$

$$\chi_{3\text{CuO}} = 4320 \cdot 10^{-6}.$$

Chlorure de cadmium basique de cuivre

J'ai préparé le chlorure mixte de cadmium et de cuivre en faisant réagir à froid 2 g. d'hydroxyde noir sur 20 g. de chlorure de cadmium dissous dans 400 cm³ d'eau. Au bout de 2 mois, j'ai obtenu un sel, vert foncé, bien cristallisé, qui semble homogène au microscope.

Les essais de préparation à chaud, indiqués par Mailhe donnent de bons résultats, mais la réaction demande plusieurs jours et le produit est moins bien cristallisé.

Il est absolument nécessaire, et cette remarque est générale pour toutes ces préparations, d'opérer avec l'« hydroxyde de Sabatier » fraîchement précipité.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 6 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 2857 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{Cl}^2\text{Cd}} = -60 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}} = 2917 \cdot 10^{-6} \simeq 2920 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{2\text{CuO}} = 2.956 \cdot 10^{-6}$$

Chlorure de zinc basique de cuivre André (48)

J'ai obtenu ce composé par la méthode de Mailhe, mais comme pour les autres sels basiques du même groupe, la réaction est beaucoup moins rapide que ne l'indique cet auteur.

De plus, j'ai dû faire de nombreux essais peu satisfaisants

avant d'opérer dans de bonnes conditions. J'ai obtenu le meilleur résultat en employant une solution de chlorure de zinc contenant 20 g. de ce produit pour 400 cm³ d'eau, et j'ai ajouté sensiblement 2 g. d'hydroxyde noir encore humide.

J'ai obtenu souvent des produits souillés d'oxyde de zinc par suite de l'hydrolyse partielle du chlorure de zinc. J'ai obtenu un produit pur en ajoutant une trace d'acide chlorhydrique à la liqueur opalescente de chlorure de zinc.

J'ai fait les mesures sur des produits souillés d'oxyde de zinc et sur des produits purs; les corrections faites, les résultats sont concordants.

Mesures magnétiques :

$$\begin{array}{ll} \chi_s = 6,58.10^{-6} & \chi_M = 2\,950.10^{-6} \\ \chi_s = 6,51.10^{-6} & \chi_M = 2\,900.10^{-6} \\ \chi_M = 2\,925.10^{-6} \end{array}$$

Corrections :

$$\chi_{\text{ZnCl}_2} = 54,4.10^{-6} \quad \chi_{3\text{CuO},3\text{H}_2\text{O}} = 2\,980.10^{-6} \quad \chi_{3\text{CuO}} = 3\,020.10^{-6}.$$

Sels basiques de cuivre $\text{X}^2\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Sulfate de cuivre basique $\text{SO}_4\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Ce sulfate, préparé par Millon (49) et dont l'individualité chimique a été prouvée par Binder (28) est obtenu facilement par action de l'hydroxyde bleu cristallisé sur les solutions de sulfate de cuivre à l'ébullition.

Mesures magnétiques. — J'ai trouvé pour la susceptibilité spécifique :

$$\left. \begin{array}{l} \chi_s = 11,2.10^{-6} \\ \chi_s = 11,3.10^{-6} \end{array} \right\} \chi_s = 11,25.10^{-6} \quad \chi_M = 3\,991,5.10^{-6}.$$

Corrections :

$$\begin{array}{ll} \chi_{\text{SO}_4} = 33,6.10^{-6} & \\ \chi_{\text{Cu},2\text{CuO},2\text{H}_2\text{O}} = 4\,025.10^{-6} & \chi_{\text{Cu},2\text{CuO}} = 4\,050.10^{-6}. \end{array}$$

1° D'après la méthode de Mlle Hémar (*Thèse*, 1937) par action du carbonate de sodium sur un sel cuivrique, pour des solutions 0,5 normales et normales, le rapport moléculaire sel cuivrique sur carbonate alcalin étant égal ou supérieur à 6;

2° Par action du carbonate d'ammonium sur l'hydroxyde de cuivre (Tüttschew) (51).

Mesures magnétiques :

$$\left. \begin{array}{l} \chi_s = 9,43 \cdot 10^{-6} \\ \chi_s = 9,55 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \chi_M = 2\,200 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\begin{aligned} \chi_{\text{CO}_3^-} &= -22,2 \cdot 10^{-6} & \chi_{1/2 \text{ H}_2\text{O}} &= 6,5 \\ \chi_{\text{Cu, CuO, H}_2\text{O}} &= 2\,228 \cdot 10^{-6} \approx 2\,230 \cdot 10^{-6} \\ \chi_{\text{Cu, CuO}} &= 2\,241 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Nitrate de cuivre et de mercure $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, CuO , $5\text{H}_2\text{O}$.

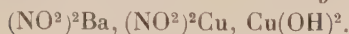
Ce produit a été préparé par Mailhe (34), par action de l'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité sur une solution saturée de nitrate de cuivre. J'ai repris cette préparation et obtenu très facilement par refroidissement, de beaux cristaux bleu pâle, insolubles, mais très facilement décomposés par l'eau en donnant l'oxyde de mercure et le nitrate de cuivre.

Mesures magnétiques :

$$\left. \begin{array}{l} \chi_s = 3,1 \cdot 10^{-6} \\ \chi_s = 3,2 \cdot 10^{-6} \\ \chi_s = 3,1 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \chi_s = 3,15 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 1\,550 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\begin{aligned} \chi_{(\text{NO}_3)_2\text{Hg}} &= -61,5 \cdot 10^{-6} & \chi_{4\text{H}_2\text{O}} &= -52 \cdot 10^{-6} \\ \chi_{\text{CuO, H}_2\text{O}} &= 1\,663 \cdot 10^{-6} & \chi_{\text{CuO}} &= 1\,676 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Nitrite de cuivre et de baryum

Ce produit a été préparé par Kurtenacker (50) en traitant une solution concentrée de 50 g. de sulfate de cuivre, par une solution de 100 g. de nitrite de baryum. Le filtrat, évaporé sous vide sulfurique, précipite des cristaux verts de ce composé.

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 4,55 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 4,6 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 2 \, 150 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{NO}^2-} = -5,5 \cdot 10^{-6}$$

$$4\chi_{\text{NO}^2-} = -22 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Ba}} = -37,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}_2\text{O}} = 2 \, 230 \cdot 10^{-6}.$$

Sulfate de cuivre basique $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{CuO}$.

Ce sulfate s'obtient en traitant le sulfate de cuivre, au four électrique à 650° (Binder (28)).

Mesures magnétiques :

$$\chi_s = 10,4 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_s = 10,4 \cdot 10^{-6} \quad \chi_s = 10,35 \cdot 10^{-6} \quad \chi_M = 2 \, 475 \cdot 10^{-6}.$$

Corrections :

$$\chi_{\text{SO}^4-} = -33,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Cu}, \text{CuO}} = 2 \, 503 \cdot 10^{-6}.$$

Conclusions de l'étude des susceptibilités moléculaires des sels basiques de cuivre.

En premier lieu, comme M. Binder l'a établi pour le cas particulier du sulfate de cuivre basique, $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$,

l'étude des susceptibilités moléculaires de tous les sels basiques que j'ai étudiés élimine l'hypothèse de composés d'addition entre les sels de cuivre et l'hydroxyde ou l'oxyde métallique comme il ressort du tableau des mesures effectuées.

Dans les deux séries de sels basiques $X^2Cu, 3CuO, 3H^2O$, $X^2Cu, 2CuO, 2H^2O$, l'étude des susceptibilités moléculaires met en évidence un rôle variable du radical, les variations observées, trop faibles pour traduire des différences profondes de constitution, sont cependant suffisantes pour ne pas être attribuées à des erreurs d'expérience.

Dans les sels mixtes du type $X^2M, 3CuO, 3H^2O$, le cuivre présente un paramagnétisme sensiblement constant, et la comparaison des résultats obtenus pour ces composés et les sels basiques normaux met en évidence le rôle particulier que joue l'atome de cuivre remplaçable par un métal diamagnétique.

Les chlorures normaux ou mixtes $Cl^2Cu, 3CuO, 3H^2O$ — $Cl^2Zn, 3CuO, 3H^2O$ — $Cl^2Cd, 3CuO, 3H^2O$, présentent par rapport aux sels basiques $X^2Cu, 3CuO, 3H^2O$, des anomalies magnétiques; par suite ces composés ont une constitution différente des sulfates, formiates, bromures... La comparaison du chlorure de cuivre précédent avec les sels mixtes montre que la valeur du magnétisme des quatre atomes de cuivre de ce composé est identique si l'on suppose que dans les sels mixtes les trois cuivres jouent le même rôle :

$$\chi_{3CuO, 3H^2O} = 2950 \cdot 10^{-6} \quad \text{Sels mixtes } Cl^2Zn, 3CuO, 3H^2O$$

$$\chi_{Cu} = \frac{2950}{3} \cdot 10^{-6} = 980 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{Cu, 3CuO, 3H^2O} = 3960 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{Cu} = 1010 \cdot 10^{-6}.$$

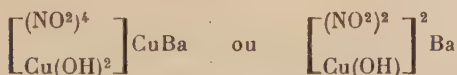
En résumé, dans la série $X^2Cu, 3CuO, 3H^2O$, à l'exception des chlorures, les divers sels mesurés ont des constitutions analogues; un des atomes de cuivre peut être remplacé par un atome de métal de même valence. Il possède un rôle privilégié comme le conçoit la théorie de Werner.

Dans la série $X^2Cu, 2CuO, 2H^2O$, les quelques sels observés ont sensiblement même magnétisme et par suite même constitution.

Il est remarquable que les sels de cuivre, le bromure Br^2Cu , l'acétate $(CH^3CO^2)^2Cu$, le formiate $(HCO^2)^2Cu$ sont fortement dissimulés (J. Amiel); ils ne conservent pas cette anomalie, lorsqu'ils sont engagés dans un sel complexe; ceci suppose un remaniement moléculaire, avec destruction du complexe existant dans le sel de cuivre primitif :

$$\chi_{Br^2Cu} = 650.10^{-6} \quad \chi_{(CH^3CO^2)^2Cu} = 795.10^{-6} \quad \chi_{(HCO^2)^2Cu} = 1080.10^{-6}.$$

Les quelques sels basiques, que j'ai étudiés de la série X^2Cu, CuO, H^2O ont des susceptibilités moléculaires qui varient peu, les différences observées ne dépassant pas les erreurs d'expérience. Le sel basique mixte $(NO^2)^2Ba, (NO^2)^2Cu, Cu(OH)^2$ auquel Kurtenacker (51) attribue les constitutions suivantes :



présente une dissimulation analogue à celle du chlorure et du carbonate.

Si on suppose que les sels de cette série ont une constitution analogue à celle des sels basiques du type :



et que les groupements $Cu(OH)^2$ aient même susceptibilité moléculaire dans ces trois séries, l'atome de cuivre central est beaucoup plus dissimulé dans les sels basiques X^2Cu, CuO, H^2O , que dans ceux des autres séries. Cette conclusion est en désaccord avec la grande instabilité du chlorure Cl^2Cu, CuO, H^2O .

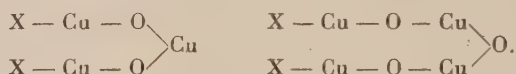
De plus, on connaît un sel mixte $(NO^3)^2Hg, CuO, 5H^2O$; la mesure magnétique de la susceptibilité moléculaire de ce composé montre que le cuivre n'y est pas dissimulé.

La formule suivante rend compte de ses propriétés magnétiques : $[(\text{NO}_3)_2\text{Hg}(\text{OH})_2]\text{Cu}$.

Le sulfate basique anhydre SO_4Cu , CuO , donne, pour le cuivre, une valeur supérieure à celle des composés hydratés de la même série. Ce résultat implique une différence profonde de constitution et établit en même temps que dans les composés hydratés, la molécule d'eau est de constitution.

Confrontation des résultats obtenus et de la théorie de Sabatier.

La théorie de Sabatier suppose une constitution telle que les cuivres sont liés les uns aux autres de la manière suivante :



Le sulfate de cuivre basique anhydre serait le plus simple de ces composés ; la susceptibilité moléculaire de ce sel a été trouvée égale à $2\,474 \cdot 10^{-6}$; la susceptibilité de deux cuivres fixés au radical sera $2\,517 \cdot 10^{-6}$.

Il est logique de supposer que les cuivres fixés directement aux radicaux n'ont pas le même magnétisme que les deux cuivres placés entre deux oxygènes. J'ai donc calculé la valeur d'un cuivre placé entre deux oxygènes à partir du sel basique SO_4Cu , 2CuO , $2\text{H}_2\text{O}$; la susceptibilité moléculaire de ce composé est :

$$\chi_M = 4\,070 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}} = 4\,100 \cdot 10^{-6} (4\,100 - 2\,507) = 1\,593 \cdot 10^{-6}.$$

Si on porte cette valeur dans le sulfate à 3CuO on voit que pour ce produit, la susceptibilité moléculaire calculée serait :

$$(1\,593 \times 2 + 2\,517) \cdot 10^{-6} = 5\,701 \cdot 10^{-6} \approx 5\,700 \cdot 10^{-6};$$

la valeur expérimentale est $5\,400 \cdot 10^{-6}$.

Les différences sont supérieures aux erreurs d'expérience.

J'ai effectué le même calcul pour le formiate de cuivre basique puisque les formiates basiques à 2 et 3CuO sont connus. On trouve pour le premier :

$$\chi_M = 4150 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\text{Cu}, 2\text{CuO}} = 4200 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{2\text{Cu fixés au radical}} = (4200 - 1590) \cdot 10^{-6} = 2710 \cdot 10^{-6}$$

la susceptibilité des quatre cuivres du formiate à 3CuO devra être égale à :

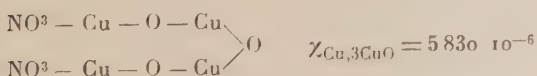
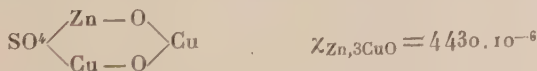
$$(2710 + 3180) \cdot 10^{-6} = 5890 \cdot 10^{-6}.$$

Le chiffre expérimental trouvé est $5820 \cdot 10^{-6}$; l'accord est satisfaisant.

Les mesures de susceptibilités magnétiques, si elles ne sont pas en accord total avec la théorie de Sabatier, ne présentent pas de différences assez notables dans les séries de composés X^2Cu , 2CuO , $2\text{H}^2\text{O}$ — X^3Cu , 3CuO , $3\text{H}^2\text{O}$, pour permettre de la rejeter définitivement.

Par contre la comparaison des valeurs trouvées pour les sels basiques mixtes de cuivre et d'un métal diamagnétique et de celle des sels basiques de cuivre, est en désaccord avec la théorie de Sabatier.

On observe, pour les sels normaux, une légère variation du magnétisme des cuivres fixés aux radicaux ; un seul cuivre étant substitué dans les sels mixtes, on s'explique mal la constance relative qui existe entre le sulfate de zinc basique de cuivre, le nitrate de zinc basique de cuivre :



La formule suivante rend compte de ses propriétés magnétiques : $[(\text{NO}_3)_2\text{Hg}(\text{OH})_2]\text{Cu}$.

Le sulfate basique anhydre SO_4Cu , CuO , donne, pour le cuivre, une valeur supérieure à celle des composés hydratés de la même série. Ce résultat implique une différence profonde de constitution et établit en même temps que dans les composés hydratés, la molécule d'eau est de constitution.

Confrontation des résultats obtenus et de la théorie de Sabatier.

La théorie de Sabatier suppose une constitution telle que les cuivres sont liés les uns aux autres de la manière suivante :



Le sulfate de cuivre basique anhydre serait le plus simple de ces composés ; la susceptibilité moléculaire de ce sel a été trouvée égale à $2474 \cdot 10^{-6}$; la susceptibilité de deux cuivres fixés au radical sera $2517 \cdot 10^{-6}$.

Il est logique de supposer que les cuivres fixés directement aux radicaux n'ont pas le même magnétisme que les deux cuivres placés entre deux oxygènes. J'ai donc calculé la valeur d'un cuivre placé entre deux oxygènes à partir du sel basique SO_4Cu , 2CuO , $2\text{H}_2\text{O}$; la susceptibilité moléculaire de ce composé est :

$$\chi_M = 4070 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\text{Cu}, 3\text{CuO}} = 4100 \cdot 10^{-6} (4100 - 2507) = 1593 \cdot 10^{-6}.$$

Si on porte cette valeur dans le sulfate à 3CuO on voit que pour ce produit, la susceptibilité moléculaire calculée serait :

$$(1593 \times 2 + 2517) \cdot 10^{-6} = 5701 \cdot 10^{-6} \simeq 5700 \cdot 10^{-6} ;$$

la valeur expérimentale est $5400 \cdot 10^{-6}$.

Les différences sont supérieures aux erreurs d'expérience.

J'ai effectué le même calcul pour le formiate de cuivre basique puisque les formiates basiques à 2 et 3CuO sont connus. On trouve pour le premier :

$$\chi_M = 4150 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{\text{Cu}, 2\text{CuO}} = 4200 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{2\text{Cu fixés au radical}} = (4200 - 1590) \cdot 10^{-6} = 2710 \cdot 10^{-6}$$

la susceptibilité des quatre cuivres du formiate à 3CuO devra être égale à :

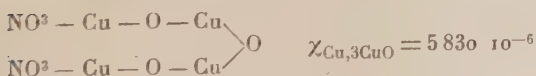
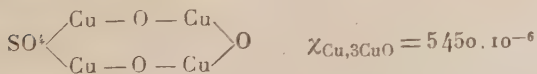
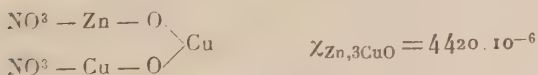
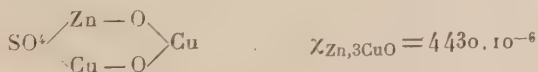
$$(2710 + 3180) \cdot 10^{-6} = 5890 \cdot 10^{-6}.$$

Le chiffre expérimental trouvé est $5820 \cdot 10^{-6}$; l'accord est satisfaisant.

Les mesures de susceptibilités magnétiques, si elles ne sont pas en accord total avec la théorie de Sabatier, ne présentent pas de différences assez notables dans les séries de composés $X^2\text{Cu}$, 2CuO , $2\text{H}^2\text{O}$ — $X^3\text{Cu}$, 3CuO , $3\text{H}^2\text{O}$, pour permettre de la rejeter définitivement.

Par contre la comparaison des valeurs trouvées pour les sels basiques mixtes de cuivre et d'un métal diamagnétique et de celle des sels basiques de cuivre, est en désaccord avec la théorie de Sabatier.

On observe, pour les sels normaux, une légère variation du magnétisme des cuivres fixés aux radicaux ; un seul cuivre étant substitué dans les sels mixtes, on s'explique mal la constance relative qui existe entre le sulfate de zinc basique de cuivre, le nitrate de zinc basique de cuivre :



	$\gamma_s \cdot 10^5$	$\gamma_M \cdot 10^5$	$\chi_{Cu, 3CuO, 3H_2O} \cdot 10^5$	Valeurs calculées		
				$\left[\frac{\chi_{Cu^{++}} + \chi_{Cu(OH)^2}}{3} \right] \cdot 10^5$	$\left[\frac{\chi_{Cu^{++}} + \chi_{CuO}}{3} \right] \cdot 10^5$	$\chi_{4Cu^{++}} \cdot 10^5$
$(NO^3)_2Cu, 3CuO, 3H_2O$	12,0	5 760	5 790	5 100	2 410	6 600
$SO^4Cu, 3CuO, 3H_2O, H_2O$	11,4	5 350	5 400	5 100	2 410	6 400
$Br^2Cu, 3CuO, 3H_2O$	10,5	5 420	5 480	4 210	1 610	»
$SO^3Cu, 3CuO, 3H_2O$	11,9	5 190	5 210	SO^3Cu non reconnu	—	»
$(HCO^2)_2Cu, 3CuO, 3H_2O$	12,9	5 740	5 790	4 480	1 880	»
$Cl^2Cu, 3CuO, 3H_2O$	9,15	3 910	3 940	4 740	2 050	»
$(NO^3)_2Zn, 3CuO, 3H_2O$	9,1	4 330	4 380	3 510	810	$\chi_{3Cu^{++}} \cdot 10^5$ 4 800
$(NO^3)_2Cd, 3CuO, 3H_2O, 2H_2O$	8,17	4 320	4 370	»	»	»
$(NO^3)_2Ag^2, 3CuO, 3H_2O$	7,15	4 530	4 640	»	»	»
$(NO^3)_2Zn, 3CuO, 3H_2O$	7,81	4 180	4 330	»	»	»
$SO^4Zn, 3CuO, 3H_2O, 2H_2O$	8,8	4 320	4 360	»	»	»
$SO^4Ag^2, 3CuO, 3H_2O$	7,42	4 480	4 575	»	»	»
$Cl^2Zn, 3CuO, 3H_2O$	6,55	2 920	2 980	»	»	»
$Cl^2Cd, 3CuO, 3H_2O$	6,0	2 860	2 920	»	»	»

Série $X^2Cu, 2CuO, 2H^2O$.

	$\chi_s \cdot 10^{-6}$	$\chi_M \cdot 10^{-6}$	$\chi_{Cu, 2CuO, 2H^2O}$	$\chi_{Cu, 2CuO}$	Valeurs calculées $\chi \cdot 10^6$		
					$\chi_{Cu}^{++} + 2/\chi_{Cu(OH)^2}$	$\chi_{Cu}^{++} + 2/\chi_{CuO}$	χ_{3Cu}^{++}
$(CH^3CO^2)_2Cu, 2CuO, 2H^2O$	10,6	4 330	4 422	4 450	3 140	1 340	4 800
$(HCO^2)_2Cu, 2CuO, 2H^2O$	10,85	4 150	4 190	4 230	3 490	1 670	»
$SO^2Cu, 2CuO, 2H^2O$	11,25	3 990	4 020	4 050	3 750	2 100	»

Série X^2Cu, CuO, H^2O .

	$\chi_s \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_{Cu, CuO, H^2O} \cdot 10^6$	$\chi_{Cu, CuO} \cdot 10^6$	Valeurs calculées		
					$\left(\chi_{Cu}^{++} + \frac{10^6}{\chi_{Cu(OH)^2}}\right)$	$\left(\chi_{Cu}^{++} + \frac{10^6}{\chi_{CuO}}\right)$	$\chi_{2Cu}^{--} \cdot 10^6$
Cl^2Cu, CuO, H^2O	9,6	2 240	2 280	2 290	2 600	1 800	3 200
$CO^2Cu, CuO, H^2O, \frac{1}{2}H^2O$	9,45	2 260	2 230	2 240	CO^2Cu non connu	—	—
$(NO^2)_2Ba(NO^2)_2Cu, CuO, H^2O$	4,57	2 150	2 230	2 270	$(NO^2)_2Cu$ non connu	—	—
$(NO^2)_2Hg, CuO, 5H^2O$	3,15	1 550	1 663	1 680	1 170	270	3 200
SO^2Cu, CuO	10,35	2 470	2 507	2 550		1 670	

N. — L'erreur relative sur ces mesures est de 2 o/o.

Dans ces composés, la susceptibilité moléculaire apparaît indépendante de la nature du radical, alors que la susceptibilité des sels normaux varie légèrement en fonction de la nature de ce radical. Or, on est obligé de supposer qu'il existe encore un cuivre fixé au radical.

Il faut noter cependant que le nitrate d'argent basique de cuivre $(\text{NO}_3)_2\text{Ag}^2, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$ possède une susceptibilité spécifique nettement plus forte que les autres sels basiques mixtes de cuivre; cette anomalie se retrouve dans le sulfate d'argent basique de cuivre $\text{SO}_4\text{Ag}^2, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$. Cette différence dans les susceptibilités moléculaires correspond à une différence chimique; on sait que les sels d'argent sont les seuls sels basiques mixtes qui ne peuvent être obtenus qu'à partir de l'hydroxyde bleu de Péligot. Il faut noter que si on suppose la théorie de Sabatier applicable aux sels basiques, celle-ci ne permet pas de faire entrer en jeu les covalences, et il est délicat de concevoir dans ces conditions, la substitution de deux atomes d'argent à un atome de cuivre dans ces composés.

Pour les sels du type: $\text{X}^2\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$, la différence notable du magnétisme de ces composés hydratés et du sulfate anhydre montre que l'eau est de l'eau de constitution et non de cristallisation; la théorie de Sabatier ne permet donc pas de rendre compte de la constitution de ces composés; par contre, le composé anhydre $\text{SO}_4\text{Cu}, \text{CuO}$, est susceptible d'être le sel d'un oxyde condensé.

Confrontation des résultats obtenus et de la théorie de Werner.

La théorie de Werner suppose l'existence d'un atome de cuivre central dont la covalence est 6 au maximum; l'atome central de cuivre peut être remplacé par un métal diamagnétique; il est logique de déduire, dans ces conditions, la

valeur du groupement $\text{Cu}(\text{OH})^2$ des mesures magnétiques effectuées sur les sels mixtes. Si on suppose comme l'implique l'hypothèse de Werner dans ces composés que les trois cuivres ont même magnétisme, la valeur de la susceptibilité du cuivre dans ces composés est comprise entre 1 500 et 1 450 ; il faut donc conclure, en premier lieu, que le groupement $\text{Cu}(\text{OH})^2$ possède dans ces composés une constitution différente de l'hydroxyde de Péligot dont la susceptibilité moléculaire $\chi_M = 1\,170 \cdot 10^{-6}$ indique une forte dissimulation magnétique.

Si on adopte la valeur 1 500 ou 1 450 pour le groupement $\text{Cu}(\text{OH})^2$ dans ces composés et que l'on fasse pour la théorie de Werner des calculs de susceptibilité moléculaire, comme précédemment pour la théorie de Sabatier :

$$\text{SO}_4\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O} \quad (4\,100 - 2\,920) \cdot 10^{-6} = 1\,180 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{SO}_4\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O} \quad (1\,180 + 4\,390) \cdot 10^{-6} = 5\,560 \cdot 10^{-6}$$

les différences entre les chiffres calculés et les chiffres observés ne dépassent pas les erreurs d'expérience. Le même calcul a été fait avec les formiates :

$$(4\,200 - 2\,920) \cdot 10^{-6} = 1\,280 \cdot 10^{-6}$$

$$(4\,390 + 1\,280) \cdot 10^{-6} = 5\,670 \cdot 10^{-6}$$

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie de Werner ; dans ce cas, l'atome central a pour tous ces composés un magnétisme plus faible que celui des cuivres qui l'entourent :

$$(\text{NO}_3)_2[\text{Cu}[\text{Cu}(\text{OH})^2]_3] \quad (5\,740 - 4\,380) \cdot 10^{-6} = 1\,360 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{SO}_4[\text{Cu}[\text{Cu}(\text{OH})^2]_3] \quad (5\,450 - 4\,380) \cdot 10^{-6} = 1\,070 \cdot 10^{-6}$$

et la dissimulation, aux erreurs d'expérience près, varie légèrement en fonction du radical.

On a fait le reproche à la théorie de Werner de représenter des composés insolubles comme des électrolytes ; il est intéressant de constater la variation légère mais nette cependant du magnétisme du cuivre, lorsqu'on passe du nitrate basique

$(\text{NO}^3)^2\text{Cu}$, 3CuO , $3\text{H}^2\text{O}$, au formiate, puis au sulfate et au bromure.

Cependant, si la théorie de Werner concorde, dans l'ensemble, avec les résultats de l'étude magnétique des sels basiques X^2Cu , 3CuO , $3\text{H}^2\text{O}$, le chlorure de cuivre basique et les chlorures mixtes de cadmium, de zinc, et de cuivre, constituent un groupe particulier.

La théorie de Werner permet de représenter les sels de cuivre du type X^2Cu , 2CuO , $2\text{H}^2\text{O}$ en accord avec les mesures magnétiques.

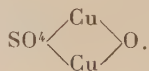
Si, ainsi qu'il est logique de le faire, on applique cette même théorie aux sels du type X^2Cu , CuO , H^2O , on s'explique difficilement la dissimulation magnétique plus grande du cuivre dans des composés plus instables comme le chlorure Cl^2Cu , CuO , H^2O , et on ne peut rendre compte de la valeur trouvée pour le cuivre dans le nitrate de mercure basique de cuivre : $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$, CuO , $5\text{H}^2\text{O}$:

$$\chi_M = 1\,660 \cdot 10^{-6}.$$

Le sulfate SO^4Cu , CuO , si on lui applique, comme le propose M. Binder, la notation générale des sels basiques de cuivre, devra s'écrire :



le groupement CuO étant lié au cuivre par deux covalences ; la susceptibilité moléculaire du sulfate de cuivre est $1\,380 \cdot 10^{-6}$; celle de CuO : $270 \cdot 10^{-6}$; s'il se formait un composé d'addition, la susceptibilité moléculaire devrait être égale à $1\,650 \cdot 10^{-6}$. Pour un complexe, elle devrait être au plus égale à cette valeur. La susceptibilité moléculaire mesurée pour ce produit étant $2\,474 \cdot 10^{-6}$, il ne reste pour ce composé qu'une seule formule possible :



RÉSUMÉ GÉNÉRAL

La constitution des sels insolubles peut être étudiée par l'analyse chimique qui établit leur formule brute, sans pouvoir, en général, permettre d'affirmer leur individualité chimique. Celle-ci peut être établie par les diagrammes de poudres cristallines.

Pour l'étude de ce sujet, j'ai utilisé une méthode basée sur la mesure des susceptibilités magnétiques moléculaires ; mais, au lieu d'opérer sur des composés isolés, on s'adresse à des séries de sels d'un même métal paramagnétique, dont la constitution paraît analogue, et on détermine le rôle magnétique joué par le métal en combinaison :

1° Le chiffre trouvé pour le métal dans un composé d'addition, un mélange n'est pas sensiblement différent du module atomique de ce métal paramagnétique dans ses sels normaux. La constance du chiffre obtenu indique la production d'une série naturelle de composés du même type, une anomalie magnétique, en contradiction avec l'additivité d'un mélange est, par là même, caractéristique d'un complexe défini nouveau.

2° Si on considère des séries de composés auxquels l'analyse chimique permettrait d'attribuer la même constitution, une différence importante du paramagnétisme du métal sera caractéristique d'une différence constitutive.

Cette méthode ne permet pas, actuellement, d'établir définitivement la constitution de ces composés ; cependant, la confrontation des hypothèses faites sur leur constitution, avec les mesures effectuées, est susceptible d'éliminer un certain nombre d'hypothèses incompatibles avec les résultats expérimentaux.

J'ai appliqué cette méthode à deux questions :

1° La fixation du cuivre à l'azote dans les sels des acides amidosulfonique et imidodisulfonique.

2° La constitution des sels basiques de cuivre.

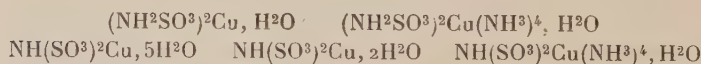
Il m'a fallu, pour cela, préparer un certain nombre de sels connus et compléter amplement les séries lacunaires.

Première partie : sels à l'azote. — J'ai repris en premier lieu l'étude de la fixation de l'argent à l'azote. Cette aptitude de l'argent est connue ; j'ai préparé des sels non mentionnés auparavant : AgNSO_3Na , H_2O , $\text{Ag}^5\text{H}(\text{NSO}_3\text{Na})^3$, $4\text{H}_2\text{O}$; ce dernier peut être soit un sel double, soit un sel basique de l'acide amidosulfonique, enfin le complexe ammoniacal : $\text{NSO}_3\text{Ag}^3(\text{NH}^3)^3(\text{H}_2\text{O})^3$.

Les essais de préparation des sels de cuivre fixés à l'azote ont été infructueux, je n'ai pu obtenir que le sel normal : $(\text{NH}^2\text{SO}_3)^2\text{Cu}$, H_2O (Callegari) et le sel ammoniacal $(\text{NH}^2\text{SO}_3)^2\text{Cu}(\text{NH}^3)^4$, H_2O , qui n'avait pas été signalé.

Avec l'acide imidodisulfonique, j'ai obtenu, à côté des sels normaux de cet acide $\text{NH}(\text{SO}_3)^2\text{Cu}$, $5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}(\text{SO}_3)^2\text{Cu}$, $2\text{H}_2\text{O}$, le complexe ammoniacal $\text{NH}(\text{SO}_3)^2\text{Cu}(\text{NH}^3)^4$, $4\text{H}_2\text{O}$, un sel mixte de cuivre et de baryum $[\text{N}(\text{SO}_3)^2]^2\text{Ba}^2\text{Cu}$, $5\text{H}_2\text{O}$ et un sel mixte de cuivre ammoniacal et de sodium.

L'étude magnétique m'a permis, par comparaison des susceptibilités moléculaires des composés de constitution connue :



et du sel mixte :



de différencier nettement celui-ci des sels normaux ; la susceptibilité moléculaire traduit dans ce sel insoluble un phénomène analogue à une ionisation totale de l'ion cuivre divalent.

Deuxième partie : étude des sels basiques de cuivre. — Les sels basiques de cuivre, après avoir été considérés

comme des produits d'addition entre les sels et l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre, ont été définis, soit comme des sels d'oxydes condensés, soit comme des complexes dans lesquels la covalence du cuivre peut varier de 2 à 6.

La théorie de Sabatier, repose sur l'existence de l'hydroxyde « tétracuvrique » qui a été contestée (Etude aux rayons X) ; j'ai établi, par l'étude magnétique, que non seulement l'hydroxyde tétracuvrique n'est pas un composé défini de déshydratation de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, résultat en accord avec les diagrammes de MM. Champetier et Thuau, mais encore qu'il est un mélange d'oxyde anhydre, d'eau et d'une faible quantité d'hydroxyde.

Pour les sels basiques de cuivre, j'ai mesuré les susceptibilités moléculaires des principaux sels basiques des groupes suivants :



Les résultats de cette étude sont les suivants :

1° Aucun de ces composés ne peut être un mélange ou un composé d'addition.

2° Les sels basiques du type $\text{X}^2\text{Cu}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$ ont été comparés aux sels mixtes $\text{X}^2\text{M}, 3\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$; cette étude met en évidence le rôle particulier que joue le cuivre substituable par un métal diamagnétique, dont le paramagnétisme varie légèrement en fonction du radical acide contenu dans le sel. Cette remarque permet d'éliminer, pour cette série de produits, l'hypothèse des oxydes condensés de Sabatier.

Les mesures magnétiques concordent au contraire assez bien avec l'hypothèse de Werner ; elles permettent d'établir cependant que, parmi ces produits considérés jusqu'à présent comme ayant même constitution, les chlorures normaux ou mixtes se différencient très nettement par une forte diminution du paramagnétisme du métal.

Les sels $\text{X}^2\text{Cu}, 2\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$ apparaissent comme analogues

aux sels X^2Cu , $3CuO$, $3H^2O$. Par contre, les sels X^2Cu , CuO , H_2O sont nettement plus dissimulés que les sels des autres séries; le sulfate basique SO^4Cu , CuO , ne peut être classé dans aucune de ces catégories.

En définitive, les théories de Sabatier, et même celles de Werner, se révèlent insuffisantes pour expliquer la constitution de l'ensemble de ces composés; l'étude magnétique prouve, malgré leur insolubilité, l'existence de l'équivalent d'une ionisation à l'intérieur même de la molécule de sels insolubles.

BIBLIOGRAPHIE

1. WIEDEMANN. — *Pogg. Ann.*, **126** (1865), 111.
2. MME COTTON-FEYTI. — *Ann. chim. et phys.* [10], **4** (1925), 9.
3. P. PASCAL. — *Ann. Chim. et Phys.* [8], **16** (1909), 531.
4. R. LECUIR. — *Thèse Paris* (1932).
5. J. AMIEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 1113.
6. P. CURIE et C. CHÉNEVEAU. — *J. de Phys.* [4], **2** (1903), 796.
7. DÖBEREINER. — *Schweiggers J.*, **47** (1826), 120.
8. ROSE. — *Pogg Ann.*, **33** (1834), 235.
9. MILLON. — *Ann. Chim. et Phys.* [2], **69** (1839), 69.
10. FORSHAMMER. — *C. R. Ac. Sc.*, **5** (1837), 395.
11. BERGLUND. — *Berd. chem. Gesels.*, **9** (1876), 1896 ; *Bull. Soc. Chim.* [2], **29** (1878), 422.
12. DIVERS et HAGA. — *J. chem. Soc. London*, **69** (1896), 1634.
13. HOFMANN, BIESALSKI et SÖDERLUNG. — *Ber. d. chem. Gesels.*, **44** (1912), 1731, 6.
14. G. SCHROETER. — German Patent 601, 105 (8 aug. 1934).
15. BERGLUND. — *Ber. d. chem. Gesels.*, **9** (1876), 252 et 1896 ; *Bull. Soc. Chim.*, **25** (1876), 452.
16. DIVERS et HAGA. — *J. chem. Soc. London*, **69** (1896), 1620.
17. EPHRAÏM et FLÜGEL. — *Jahr. Phil. Fakultät Bern*, **4** (1924), 84.
18. P. BAUMGARTNER. — German Patent 636, 329 (21 jan. 1938).
19. L. CHAUMETON (Mme LECUIR). — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1783.
20. F. EPHRAÏM et M. GÜREWISCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **43** (1910), 148.
21. DELÉPINE et DEMARS. — *Bull. sci. pharmacol.*, **29** (1922), 14-29.
22. CALLIGARI. — *Gazz. chim. ital.*, **36** (1906), 63-7.
23. L. CHAUMETON (L. LECUIR). — *C. R. Ac. Sc.*, **207** (1938), 162.
24. P. PASCAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **173** (1921), 712.
25. P. PASCAL. — *Ann. Chimie et Phys.* [8], **16** (1909), 531.
26. P. PASCAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **173** (1921), 144.
27. BIRCH. — *Journ. Phys.* [6], **9** (1928), 137.
28. O. BINDER. — *Ann. de Chimie* [11], **5** (1936), 337.

29. P. SABATIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **125** (1897), 104.
30. WERNER. — *Ber. d. chem. Gesels.*, **40** (1907), 4444.
31. RECOURA. — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1414.
32. DE FORCRAND. — *Ann. de Chimie* [7], **27** (1902), 26.
33. G. WYROUBOFF et A. VERNEUIL. — *Ann. de Chimie* [8], **6** (1905), 441.
34. MAILHE. — *Ann. Chim. et Phys.* [7], **27** (1902), 395.
35. G. CHAMPETIER et THUAU. — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 93.
36. S. VEIL. — *C. R. Ac. Sc.*, **178** (1924), 329.
37. P. PASCAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **177** (1923), 765.
38. W. KLEMM et W. SCHÜTH. — *Z. anorg. chem.*, **203** (1903), 104.
39. PELIGOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **53** (1861), 209.
40. L. CHAUMETON. — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 1104.
41. MILLON et COMAILLE. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], **3** (1864), 283.
42. ROUSSEAU — *C. R. Ac. Sc.*, **111** (1890), 38.
43. ROUSSEAU. — *C. R. Ac. Sc.*, **110** (1890), 1262.
44. FOWLES. — *J. of chem. Soc. London*, **107** (1915), 1281.
45. RECOURA. — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1414.
46. P. SABATIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **125** (1897), 177.
47. G. ANDRÉ. — *C. R. Ac. Sc.*, **106** (1888), 854, 856.
48. RIBAN. — *Bull. Soc. Chim.* [2], **38** (1882), 112 ; *C. R. Ac. Sc.*, **93** (1881), 1023, 1082-81.
49. KURTNACKER. — *Z. anorg. chem.*, **82** (1913), 204.
50. TÜTTSCHEW. — *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1870), 13, 505.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude quantitative de l'influence des impuretés
sur la température de fusion des métaux purs.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Juin 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

